SAGGIO
DI
STATICA CHIMICA
PARTE SECONDA

SAGGIO
DI
STATICA CHIMICA
DI C. L. BERTHOLLET

Membro del Senato conservatore, dell' Istituto nazionale di Francia, ec.

DIVISO IN DUE PARTI.

TRADUZIONE
DI V. DANDOLO

Membro del Collegio elettorale dei Dotti, dell' Istituto nazionale, ec.

arricchita di Note.

PARTE SECONDA

COMO 1804

PRESSO LUIGI NOSEDA

TAVOLA DELLE MATERIE

CONTENUTE IN QUESTO VOLUME

SECONDA PARTE

SEZIONE PRIMA

SEZIONE II.

Degli acidi binarj, considerati relativamente alla loro composizione.

SEZIONE III.

Degli acidi ternarj.

SEZIONE IV.

Degli alcali e delle terre.

SEZIONE V.

Delle sostanze metalliche.

NOTE DELLA V. SEZIONE.

SAGGIO

DI

STATICA CHIMICA

SECONDA PARTE

Dell' azione chimica delle differenti sostanze, e dei fenomeni che ne dipendono.

257. Dopo di avere successivamente esaminato tutte le cause che contribuiscono ai fenomeni chimici, indipendentemente dal carattere particolare delle sostanze nelle quali esse risiedono, mi propongo di considerare, nella seconda parte di quest' opera, le sostanze medesime le cui proprietà sono le potenze reali che producono gli effetti dell' azione chimica.

Risulta dalle considerazioni esposte nella prima parte, che le forze che le sostanze possono sviluppare nella loro azione, dipendono 1° dalla

loro tendenza alla combinazione in forza della quale si produce una saturazione, o dalla loro affinità per le altre sostanze, che si può chiamare affinità di combinazione; 2° dall' affinità reciproca delle loro molecole prima della combinazione, o dalle affinità delle parti integranti della combinazione: a quest'affinità dev'essere assimilata quella delle sostanze che non cagionano saturazione reciproca nelle proprietà caratteristiche, ma i di cui effetti però sono analoghi a quelli dell' affinità reciproca delle molecole. Quest'azione reciproca, quand'ha bastante energia, produce la forza di coesione per mezzo della quale io l' ho soventi denotata.

Seguirò dunque i cangiamenti che queste due cause dell' azione chimica delle differenti sostanze provano nelle combinazioni ch' esse formano, cercando di dedurre dalle proprietà primitive degli elementi d' una combinazione, quelle della stessa combinazione.

Distinguerò le sostanze che esercitano un' affinità semplice e indipendente da ogni composizione, da quelle che esercitano in certe circostanze un' affinità risultante simile alla precedente, e che in date altre occasioni agiscono per mezzo delle loro affinità elementari: seguirò i cangiamenti che sono dovuti alla condensazione, la quale dà origine all' affinità risultante, non men che quelli che sopravvengono allorchè essa cede alle affinità elementari.

Il calorico concorre colle forze chimiche delle sostanze, in forza dell' elasticità ineguale ch'esso loro comunica; è opposto alla forza di coesione ed a ciascuna combinazione la cui essenza sia un ravvicinamento delle parti che atte sono a subire combinazione: nondimeno l' effetto suo combinandosi con quelli dell' affinità di combinazione e dell' affinità reciproca, diventa talvolta un ostacolo alle combinazioni, e talvolta le asseconda. Esaminerò le disposizioni delle sostanze sotto questi differenti rapporti: più di sovente osserverò la connessione delle proprietà delle sostanze cogli effetti ch' esse producono, e talora saranno i fenomeni quelli ch' io considererò per separare le differenti cause da cui sono derivati.

Vi sono nelle sostanze delle affinità dominanti che sono la sorgente delle loro proprietà caratteristiche (37) havvene altre che cedono a quelle, ma che nondimeno danno origine a molti fenomeni rimarcabili. Le prime debbono specialmente servire a classificare le sostanze ed a spiegare i principali effetti che risultano dalla loro azione; ma non per ciò le altre debbono essere neglette. Così, ravvicinando le sostanze la cui affinità per l' ossigeno è quella che domina, esaminerò le loro combinazioni reciproche.

Il piano ch' io quì propongo non verrà da me eseguito con quelle minute divisioni che son proprie d' un trattato di chimica: io non farò che

esaminare le sostanze che sono eminenti per le loro proprietà, la cui azione spiega quella delle sostanze analoghe, e che inoltre divenute sono le potenze delle quali il chimico cerca specialmente a disporre, o almeno io non indicherò le altre che per mezzo delle loro differenze.

Io mi suppongo in una posizione tale in cui ricordo ad un allievo gli oggetti che sono passati sotto a' suoi occhi, per indicargli i rapporti che esistono tra le proprietà particolari e le proprietà generali, tra i fenomeni semplici ed i fenomeni composti, tra le disposizioni delle sostanze ed i metodi ai quali esse si sottomettono, esamino con lui le opinioni sulle quali rimangono ancora dei dubbi: discuto le cognizioni ancora vaghe, che compongono ciò che chiamar si potrebbe chimica *fluttuante*; ma sottometto però ai chimici siffatte discussioni, e le congetture alle quali esse mi conducono sopra gli oggetti dei quali io mi sono formato una qualche particolare opinione.

SEZIONE I.

Delle sostanze ossigenabili, considerate nei loro rapporti coll' ossigeno e nei rapporti loro reciproci.

CAPITOLO PRIMO

Dell' ossigeno e dell' ossigenazione.

258. Di tutte le sostanze, tranne il calorico, l' ossigeno sembra essere la prima per l' estensione e l' energia delle sue affinità; è dessa inoltre quella sostanza che per l' azione sua sul calorico contribuisce di più ai fenomeni che dipendono dalla sua combinazione.

Non solamente l' ossigeno entra in combinazione con un gran numero di sostanze; ma la tendenza che queste hanno a combinarsi con lui, forma ordinariamente il loro carattere distintivo ch' esse conservano più o meno nelle combinazioni loro reciproche; talmentechè il rapporto delle differenti sostanze coll' ossigeno dee in particolar modo dirigere la loro classificazione chimica e serve principalmente alla spiegazione

dei fenomeni a cui esse contribuiscono. Prima d'entrare nell' esame delle combinazioni particolari che l'ossigeno forma, e delle sostanze colle quali le produce, applicherò ad esso le osservazioni generali che ho presentate sulle combinazioni delle sostanze gasose, sì tra esse, come colle sostanze che sono in un altro stato.

Le proprietà dell' ossigeno ricevono nelle sue combinazioni delle modificazioni considerabili, secondo lo stato di condensazione nel quale esso si trova, secondo la quantità di calorico che ritiene, e secondo il grado di saturazione che prova; di maniera che passando successivamente in differenti combinazioni, può comunicar loro differenti proprietà relative allo stato nel quale esso si trova.

In ragione della sua condensazione, porta esso nella sfera d' attività una massa molto più consididerabile, e la sua azione si trova accresciuta proporzionalmente allo stato suo di condensazione; ma non conserva della sua tendenza alla combinazione se non quella parte che non è assoggettata dall' affinità della sostanza colla quale è combinato: perciò perde tanto più delle sue proprietà, quanto più la sostanza colla quale è combinato, ha una maggiore affinità per esso, e che in maggior proporzion si trova essa nella combinazione (181).

Siccome esso ha una gran disposizione all' elaticità, così ogni elevazione di temperatura in

debolisce la sua combinazione coi corpi solidi, ed in generale con ciascuna sostanza nella quale questa disposizione è meno grande. Per conseguenza, quanto più la temperatura è bassa, tanto più questa specie di combinazione dee avere di forza; e se il calore è necessario alla combinazione dell'ossigeno coi solidi, ciò dipende perchè esso la favorisce di più col diminuire la loro forza di coesione, di quello che le sia nocevole per la dilatazione dell' ossigeno (154).

Nella condensazione che l' ossigeno prova per mezzo della combinazione, non perde esso una quantità di calorico che corrisponda alla condensazione (148); ma ne conserva più o meno, secondo la forza risultante che la combinazione esercita sul calorico, e che non può essere determinata che dall' esperienza: con ciò spiegar si possono i fenomeni differenti che dovuti sono al calorico, allorchè l' ossigeno passa da una combinazione in un' altra.

259. Si può giudicare dell' azione d' una sostanza sull' ossigeno, dalle proprietà delle combinazioni che forma con esso, e nelle quali quelle dell' ossigeno hanno provato una saturazione più o meno grande (184); ma per comparare sotto questo rapporto le sostanze, tra esse, è necessario conoscere le proporzioni degli elementi nelle combinazioni che formano coll' ossigeno, bisogna riflettere allo stato di condensazione ne

qnale esso si trova, e formarsi un' idea precisa delle proprietà che possono da ciò dipendere. Ora, le due proprietà che caratterizzano particolarmente l' ossigeno, sono: 1° di combinarsi colle sostanze che sono infiammabili, e che cessano di esserlo per mezzo della sua combinazione; 2° di comunicare l' acidità alle combinazioni ch' esso forma allorchè non prova un grado di saturazione troppo considerabile. Sotto quest' ultimo rapporto, con ragione è stato chiamato principio acidificante.

In altre occasioni ho resistito a quest' ultima idea ch' è dovuta a Lavoisier; ma in oggi mi sembra che si darebbe troppa estensione al principio che si voleva stabilire, e che per parte mia io vi apportava troppa restrizione.

In fatti, perchè l' ossigeno dà l' acidità ad un gran numero di sostanze, voler concludere che tutta l' acidità da ciò ne provenga, e quella ancora degli acidi muriatico, fluorico e boracico, ciò è un dilatar troppo i limiti dell' analogia.

L' idrogeno solforato che possede realmente le proprietà d' un acido, prova direttamente che l' acidità non è sempre dovuta all' ossigeno.

Non s' avrebbe maggior fondamento per concludere, veggendo che l' ammoniaca sembra dovere l' alcalinità all' idrogeno, che l' idrogeno sia il principio dell' alcalinità, non solamente negli alcali propriamente detti, ma si pure nella ma-

gnesia, nella calce, nella stronziana e nella barite.

Da un altro canto, l' obbiezione ch' io traeva dalle proprietà dell' acido muriatico ossigenato, al quale l' ossigeno sembra togliere l' acidità, non mi sembra fondata, poichè io negligeva lo stato nel quale esso vi si trova.

Nell' acido muriatico ossigenato, l' ossigeno è debolmente ritenuto; di maniera che con facilità abbandona l' acido muriatico per combinarsi specialmente coll' idrogeno condensato. Da ciò nasce tosto la decomposizione dell' acido muriatico ossigenato; ma entra esso realmente in combinazione cogli alcali, poichè mi sono assicurato che mescolandovi un alcali, o una terra alcalina, le sue proprietà naturali erano diminuite: l' odore suo, moltissimo indebolito, lo fa chiaramente rilevare. Non agisce però sugli alcali che come un acido debole, perchè è desso poco condensato, e l' obbiezione che si può trarre dalla debolezza dell' azione sua in tale circostanza, dovrebbe ancora applicarsi allo stesso acido muriatico, la cui azione sugli alcali si trova egualmente indebolita. Contuttociò a misura ch' esso è concentrato, acquista della forza, e scaccia l' acido carbonico dalle sue combinazioni colla potassa e colla soda, quantunque questa abbia una capacità di saturazione considerabile. Egli è appunto perchè l' ossigeno si condensa, che l' azione sua sull' acido muriatico aumenta, e che questa sa-

turazione reciproca deve indebolire la loro tendenza alle altre combinazioni. Nel muriato surossigenato di potassa, in cui l' ossigeno si trova molto più condensato, ed in maggior proporzione che nell' acido muriatico ossigenato, esso satura una porzione considerabile di potassa, agendo sopra di essa per un' affinità risultante.

Queste considerazioni provano che l' ossigeno può essere riguardato come il principio d' acidità il più ordinario; ma che questa specie d' affinità per gli alcali può appartenere a delle sostanze che non contengono punto d' ossigeno, e che quindi non si dee sempre concludere dall' acidità d' una sostanza ch' esso contenga dell' ossigeno, quantunque sia essa un motivo per rintracciarvene l' esistenza. Molto men poi bisogna concludere che una sostanza contenendo dell' ossigeno aver debba anche delle proprietà acide. Al contrario l' acidità d' una sostanza ossigenata fa vedere, anzi che l' ossigeno non vi prova ch' una saturazione incompleta, poichè le sue proprietà restano dominanti.

260. Allorchè dunque una sostanza si combina coll' ossigeno, convien determinare la proporzione d' ossigeno che entra nella combinazione ed esaminare le proprietà di questa combinazione; si può fondatamente attribuire una forte affinità per esso a quelle sostanze che possono assoggettarne e prenderne in combinazione una gran quantità,

senza divenir acide, e senza mostrare tutte quelle altre disposizioni a combinarsi le quali appartengono all' ossigeno.

Questo mezzo di giudicare dell' affinità comparativa delle differenti sostanze per l' ossigeno, è lo stesso che quello col quale si dee determinare la capacità comparativa di saturazione degli acidi e degli alcali (87), e mi sembra doversi applicare a tutte le affinità di combinazione.

Le sostanze semplici o indecomposte sulle quali l' ossigeno esercita una forte azione, e con le quali esso forma le combinazioni le più notabili, sono l' idrogeno, il carbonio, lo zolfo, il fosforo, l' azoto e le sostanze metalliche. Queste ultime sostanze, le combinazioni ch' esse producono, e i fenomeni che ne derivano, saranno esaminati particolarmente, ma tra le altre son l' idrogeno ed il carbonio che, sotto questo punto di vista, tengono il primo posto.

Di tutte le sostanze note, non havvene alcuna che, come l' idrogeno, a peso eguale, possa combinarsi con una maggior proporzion d' ossigeno, facendo disparire le sue proprietà caratteristiche; ma perdendo però esso pure tutte quelle che lo caratterizzano. Non abbisogna che circa $^{16}/_{100}$ d' idrogeno per saturar a questo punto quasi $^{85}/_{100}$ d' ossigeno.

Ho fatto vedere che la combinazione di due sostanze gasose doveva operarsi al termine in

cui aveva luogo l' effetto della più forte azione reciproca, e per conseguenza la maggior condensazione (207). Un effetto si grande di saturazione ch' è senza esempio nelle combinazioni chimiche, prova una grande potenza d' azione nell' idrogeno. Dovrebbe adunque essere considerato come molto più attivo dell' ossigeno, qualora esercitasse un' azione corrispondente sopra un numero parimente grande di sostanze; ma havvene parecchie colle quali non produce che delle deboli combinazioni, e un maggior numero ancora colle quali non ne può formare, perchè la debolezza della sua azione sopra queste sostanze, non può superare gli ostacoli che si oppongono alla sua unione con esse. Oltreciò col calorico, ha esso molto meno rapporti che l' ossigeno. Siffatti motivi debbono impegnar i chimici a classificare e ad esaminare le differenti sostanze, principalmente secondo i rapporti loro coll' ossigeno.

261. L' idrogeno, il cui peso specifico, nello stato di gas, sta a quello del gas ossigeno all' incirca come 1 a 13 contribuisce alla leggerezza specifica ed alla volatilità di tutte le sostanze nelle quali si trova combinato; da esso specialmente alle sue combinazioni la proprietà di essere infiammabili: tale proprietà è dovuta alla sua affinità dominante per l' ossigeno.

Le elevazioni di temperatura debbono diminuire

la condensazione prodotta dalla combinazione, e per conseguenza l' effetto dell' affinità reciproca dei suoi elementi; l' energia dell' affinità dee dunque indebolirsi a misura che la temperatura s' inalza, ed allorchè essa è giunta al termine in cui la dilatazione prodotta dal calore compensa la condensazione prodotta dall' affinità la forza della combinazione dee trovarsi notabilmente indebolita.

E' probabile che nel prodursi un effetto simile, una forte elettricità decomponga l' acqua, qualora questa decomposizione non sia limitata allo svolgimento d' una parte di uno dei due suoi elementi, come nell'azione dell'apparato elettromotore (140).

Quest' azione dell' elettricità, analoga a quella del calore, sembra dunque confermare che vi è un grado di temperatura, in cui l' acqua non può esistere, ma in cui essa è ridotta nei due suoi elementi che restano isolati come accade all'ammoniaca che si separa nei suoi elementi ad un grado molto inferiore. Le sostanze che la decompongono, svolgendo semplicemente il gas idrogeno, non fanno che accelerare il termine di questa separazione naturale, siccome quelle che decompongono l'ammoniaca impossessandosi del suo idrogeno, accelerano quello in cui il solo calore avrebbe prodotto questa separazione.

Se una sostanza, del ferro, per esempio, agisce sull' ossigeno dell' acqua nel tempo stesso che

prova una dilatazione che indebolisce l' azione reciproca dei suoi elementi, l' azione sua concorre con quella del calore; ma quest' effetto dee avere dei limiti, perchè un' alta temperatura tende parimenti a separar l' ossigeno dal ferro.

Le decomposizioni che si operano con un concorso di circostanze che cangiano l' azione reciproca di differenti sostanze, possono facilmente indurci in errore sull' affinità comparativa di esse sostanze; onde, perchè il ferro decompone l' acqua, non bisognerebbe già concludere ch' esso ha una maggior affinità coll' ossigeno di quello che con l' idrogeno, poichè tale decomposizione non può effettuarsi che in forza della dilatazione che prova il gas idrogeno per mezzo dell' azion del calore: e in una circostanza differente, e l' idrogeno che porta via l' ossigeno al ferro, mal grado lo svantaggio che si riscontra in una sostanza sommamente rara, allorchè essa esercita un' azione opposta a quella d' una sostanza condensata.

Priestley ha fatto vedere che dirigendo il foco d' un vetro ardente sopra un ossido di ferro in un vaso ripieno di gas idrogeno, il metallo subirà una riduzione completa. In questa circostanza il gas idrogeno subisce poco cangiamento di temperatura e poco aumento nel suo sforzo elastico; ma l' ossigeno ne prova uno di considerabilissimo, abbandona il ferro per combinarsi coll'

idrogeno, da cui al contrario sarebbe stato separato per mezzo del ferro, se l' effetto fosse stato il medesimo per tutti due, come nella decomposizione dell' acqua. (*Nota XVIII*).

262. Il carbonio esercita parimenre un' azion potente sull' ossigeno, nondimeno ve ne occorrono circa 16 parti ponderali per poter assoggettarne 43 di ossigeno, e la combinazione che si forma con ciò è un acido bastantemente potente. Il carbonio non ha potuto, in questa proporzione, saturare che una parte delle proprietà dell' ossigeno: sembra dunque che la sua affinità sia molto inferiore a quella dell' idrogeno.

Ciò che rende complicati parecchi fenomeni, si è che il carbonio ha nello stesso tempo una grande affinità per l' idrogeno; di maniera che forma facilmente con questo delle combinazioni gasose, e ne ritiene sempre in combinazione allorchè conserva lo stato solido. Ha innoltre la proprietà di formare delle combinazioni ternarie coll' ossigeno e coll' idrogeno. Non è conosciuto ancora nello stato suo d' isolamento se non che nel diamante, per quanto permettono di concluderlo le sperienze che sono state fatte fino ad ora su questa sostanza rimarcabile.

Ciò che conferma la più forte azione dell' idrogeno sull' ossigeno, si è che, a tutte le temperature, le sostanze che contengono il carbone e l' idrogeno, danno piuttosto origine all' acqua

che all' acido carbonico, a meno che non si faccia una combinazione tripla; di maniera che le sostanze infiammabili cominciano dal carbonarsi, vale a dire cominciano dal cedere il loro idrogeno, perdendo nello stesso tempo gli altri loro principj volatili. L' elevazione di temperatura indebolisce l' azion reciproca dell' ossigeno e dell' idrogeno; ma essa indebolisce ancora più quella del carbonio ch' è molto meno dilatabile dell' idrogeno; perciò vedremo che l' idrogeno decompone l' acido carbonico.

La decomposizione dell' acqua per mezzo del carbone, non è dovuta ad una superiorità d' affinità del carbonio per l' ossigeno. In questa circostanza si formano due combinazioni, quella dell' acido carbonico e quella dell' idrogeno carburato, e le due combinazioni occupano un volume molto più considerabile che il vapor dell' acqua, di maniera che l' azion del calorico deve essere favorevole alla loro produzione, indipendentemente dal concorso delle affinità.

263. L' ossigeno, nello stato di gas, sembra avere maggior quantità di calorico che tutte le altre sostanze, poichè non se ne conosce alcuna che ne lascia svolgere altrettanto nei suoi cangiamenti di costituzione.

Non si può provare direttamente questa proprietà, poichè quando il gas ossigeno abbandona il suo calorico passando in qualche combinazione,

il calore che si produce può essere attribuito alla sostanza colla quale esso si combina; ma se si fa attenzione che le sostanze nelle quali l' ossigeno ritiene la maggior parte del suo calorico, come sono l' acido nitrico, l' acido muriatico ossigenato ed alcuni ossidi, possedono tutte le proprietà di darne molto, allorchè l' ossigeno loro in altre combinazioni; se si considera che quelle che cagionano lo svolgimento di molto calorico, non ne danno che una quantità molto più picciola, formando altre specie di combinazioni, non si può dubitare che la maggior parte di quello ch'è messo in libertà nella combustione, non debba essere attribuita al cangiamento di stato dell' ossigeno.

Siccome i chimici sono stati inclinati a non attribuire lo svolgimento del calorico che ai cangiamenti di dimensioni dei corpi e specialmente dei gas che si fissano, così hanno potuto credere che l' idrogeno contribuisse di molto, ed anche per la maggior parte, al calore prodotto dalla formazione dell' acqua; ma non vi sono, da un canto, dei corpi solidi, per esempio, il fosforo, che fanno una maggiore emissione di calorico con una data quantità di gas ossigeno; dall' altro canto, allorchè si decompone l' acqua per mezzo dell' acido solforico e del ferro, si eccita molto calore, e nondimeno tutto l' idrogeno dell' acqua che si decompone, riprende lo

stato elastico. Bisogna dunque che il calore provenga dal cangiamento di stato dell' ossigeno, e che il calorico necessario per far passare l'idrogeno allo stato di gas, non sia ch' una debole porzione di quello ch' è svolto dall'ossigeno, il quale passa dallo stato in cui si trova nell'acqua, a quello ch' esso prende combinandosi col ferro.

Quantunque il gas ossigeno tenga in combinazione una grande proporzione di calorico, ch'esso abbandona in più o meno grande quantità, cangiando di stato, non ha esso nullostante ch' un debole calorico specifico; poichè dietro le sperienze di Lavoisier e di Laplace, il suo calorico specifico non istà a quello dell' acqua che come 60 a 100, ciò che conferma sempre più che il calorico specifico non ha alcun noto rapporto col calorico assoluto (151).

264. Siccome l'ossigeno e l' idrogeno non formano solamente una combinazione nello stato di gas, ma possono ancora produrre dell' acqua, allorchè si trovano già in istato di combinazione, o nella stessa sostanza, o in due sostanze separate, così i fenomeni che dipendono dal calorico, e principalmente da quello ch'è sprigionato dall' ossigeno corrispondono allo stato in cui l'ossigeno si trova nelle combinazioni ch'esso abbandona per produrre dell' acqua coll' idrogeno.

Sì estese proprietà dell'ossigeno erano ignorate, in gran parte, prima che Lavoisier facesse cono-

scere le sue combinazioni, ed analizzasse i numerosi fenomeni che ne dipendono. Ell' era certamente un epoca felice per la chimica quella in cui Black gettava i fondamenti della teoria del calore; in cui Priestley scopriva con metodi nuovi, un gran numero di sostanze gasose neglette fino allora; in cui Cavendish univa alle ricerche le più difficili della chimica l' applicazione d' una fisica luminosa; in cui Bergman ordinava tutti i metodi che servono a dirigere l' azion chimica ed a classificarne gli effetti; in cui Schèele scopriva delle terre, dei metalli, degli acidi e delle combinazioni; in cui Guyton stabiliva una comunicazione tra tutte le opinioni e rigorosamente le bilanciava; in cui Fourcroy cominciava a proclamare con gloria le scoperte rapide alle quali esso contribuiva. Tutto ad un tratto le sperienze di Lavoisier svelarono una gran parte di que' fenomeni che i chimici erano obbligati di lasciare senza spiegazione, o ai quali essi non davano che una interpretazion incompleta, per mezzo d' una ipotesi fittizia, a cui essi accordavano tutta l' importanza della realtà: tali sperienze assicurarono ad esso Lavoisier il primo posto tra i chimici francesi.

La combinazione dell' ossigeno colle altre sostanze è accompagnata da fenomeni differenti, secondo la quantità di calorico che se ne svolge. Allorchè questa quantità è picciolissima, una sem-

plice ossigenazione è quella che ha luogo; allorchè essa è considerabile, e che produce molto calore ed anche della luce; essa costituisce ciò che si chiama combustione, e il corpo che la subisce, è propriamente detto combustibile o infiammabile. Queste due specie di combinazione non differiscono dunque che per un grado indeterminato. E' nondimeno conveniente di distinguerle, riguardando l' ossigenazione come un fenomeno più generale, e la combustione o l' infiammazione come appartenente ad una parte dei corpi ossigenabili in circostanze favorevoli all'azione dell'ossigeno. L' ossigenazione, considerata in tutta la sua estensione, comprende la maggior parte dei fenomeni chimici di cui essa è la causa immediata, o a' quali essa più o meno concorre.

Le due sostanze le quali, tranne i metalli, il fosforo ed il solfo, producono i fenomeni della combustione, la quale combustione non si distingue dalla semplice ossigenazione se non per la grande proporzione del calorico che si svolge, sono l' idrogeno ed il carbonio i quali, per la loro combinazione coll' ossigeno, formano l' acqua e l' acido carbonico. L' idrogeno ed il carbonio sono quelli a cui gli altri corpi composti debbono le proprietà caratteristiche che li fanno classificare fra le sostanze infiammabili o combustibili.

Alla formazione dell' acqua e dell' acido car-

bonico sono dunque dovuti principalmente i fenomeni della combustione, sia che un gran cangiamento di temperatura l'accompagni, sia ch'essa produca degli effetti meno sensibili, come una combustione lenta ed oscura, e de' cangiamenti di costituzione che hanno in appresso le loro conseguenze nell' azion chimica. Una sì grande importanza nella produzione dei fenomeni di cui la chimica si occupa, esige che i chimici possan formarsi l' idea la più esatta possibile di queste due specie di combinazione.

CAPITOLO II.

Dell'azione reciproca dell'ossigeno e dell' idrogeno dell' azion dell' acqua.

265. Si possono distinguere due specie di metodi, coi quali è stata eseguita l' operazione memorabile della composizione dell' acqua, in maniera da riconoscerne distintamente tutti i risultati.

Nella prima ch' è stata impiegata da Lavoisier e Meusnier, e da tutti quelli che si sono occupati a renderla in appresso vieppiù esatta, si riempie un pallone di gas ossigeno, vi si fa introdurre del gas idrogeno, si comincia la combustione per mezzo dell' elettricità, e si fa alter-

nativamente affluire il gas idrogeno ed il gas ossigeno contenuti in serbatoi chiamati gasometri, la cui immersione nell' acqua determina la quantità di gas ch'essi somministrano, in maniera che la combustione non sia sostenuta che colle proporzioni occorrenti dell' uno e dell' altro gas, finattantochè il residuo gasoso della combustione s' opponga alla sua continuazione. Quando si giugne a questo termine, volendosi continuare l' operazione, si tragge il gas che non bruccia per mezzo d' una tromba pneumatica, e si comincia di nuovo l' operazione (1).

Nel secondo metodo, Monge (2) dopo aver fatto il vuoto in un pallone, vi ha introdotto una quantità di gas ossigeno il quale, alla temperatura ed alla pressione dell' atmosfera, avrebbe riempiuto il dodicesimo della sua capacità, poi ha finito di riempirlo di gas idrogeno. Dopo d' aver interrotto la comunicazione tra il pallone ed i cilindri graduati che somministravano il gas, ha egli acceso il miscuglio per mezzo dell' elettricità; ha poscia introdotta un nuovo duodecimo di gas ossigeno e così di seguito. Allorchè il residuo gasoso s' opponeva all' esplosione, egli lo traeva fuori per mezzo d' una tromba pneumatica, e ri-

(1) Mém. de l'Acad. 1782.

(2) Ibid. 1783.

cominciava l'introduzione dei gas e le esplosioni successive.

Questo metodo ha l' inconveniente d'esporre i vasi alla rottura per la forza di esplosione; ma i cilindri graduati che Monge ha impiegati per misurar le quantità di gas, hanno altrettanta precisione e sono molto meno dispendiosi dei gasometri.

Nell' uno e nell' altro metodo, si ottiene l' acqua più o meno pura, ed un residuo gasoso; questo residuo è formato, 1.° del gas azoto che si trova sempre in proporzione più o meno grande col gas ossigeno, secondo le sostanze dalle quali si è tratto l' ossigeno, e che sono ordinariamente il muriato ossigenato di potassa, il quale tra tutte le sostanze è quello che lo dà nello stato della maggiore purità, l' ossido di manganese e l'ossido di mercurio; 2.° del gas acido carbonico che si trova ordinariamente in maggiore o minor proporzione col gas ossigeno allorchè si trae questo dall'ossido di mercurio, o dall' ossido di manganese. Si diminuisce molto la quantità di quest'acido, lavando il gas coll' acqua di calce; ma non si può intieramente levargielo con questo mezzo. Una parte di esso proviene ancora dallo stesso gas idrogeno, sia che vi fosse in dissoluzione, sia che prodotto venga dalla combustione del carbonio che il gas idrogeno contiene sempre in più o meno grande quantità, allorchè si tragga dal ferro come ordi-

nariamente si fa; 3.º al momento in cui finisce l'operazione, si trova, insieme con l'acido carbonico, e col gas azoto, più o meno di gas ossigeno e di gas idrogeno che non hanno potuto entrare in combinazione a cagione del miscuglio degli altri gas, il quale ha impedita la combustione.

Per comparare i risultati dell' operazione con le quantità dei gas impiegati, si è determinato il peso specifico di questi gas ad una certa temperatura, e si è fatta l'analisi del residuo, il quale con l' acqua prodotta dee rappresentare il loro peso.

266. Il liquido ch' è prodotto non è sempre dell' acqua pura, contiene esso sovente dell'acido nitrico, di cui si riconosce la quantità per mezzo della potassa che forma il nitrato di potassa.

Cavendish, *che sembra essere stato il primo ad osservare* (1) *che l' acqua prodotta in questa combustione è il risultato della combinazione dei due fluidi aeriformi, e ch' essa è d' un peso eguale al loro*, è stato anche il primo ad osservare la produzione dell' acido nitrico nella formazione dell' acqua (2). Quest' acido si forma, secondo le sue osservazioni, allorchè il gas ossigeno che

(1) Rapport fait à l'Accad. par Lavoisier, Brisson, Meusnier et Laplace. Recueil de Mémoire, par Séguin, tom. II, p. 309.

(2) Trans. philos. 1784.

s' impiega, contiene una proporzione un pò considerabile di gas azoto; si aumenta la sua quantità allorchè si aggiugne una certa proporzion di gas azoto al gas ossigeno all' incirca fino al quarto del suo volume. Si ottiene al contrario minor quantità d' acido allorchè s' adopera l' aria atmosferica, di cui più di tre quarti sono del gas azoto; ed infine si evita la formazione dell' acido nitrico, impiegando una proporzione di gas idrogeno che basti perchè non rimanga libera porzione alcuna di gas ossigeno.

Da un' altra parte, Fourcroy, Vauquelin e Séguin hanno osservato che se la combustione vien fatta con molta lentezza, non si produce punto d' acido nitrico; ma che questa combinazione ha luogo tostochè la combustione prende una certa vivacità.

Il calore produce qui lo stesso effetto che produce l' elettricità nella sperienza per mezzo della quale Cavendish ha formato l' acido nitrico; ma si è veduto che gli effetti dell' elettricità corrispondevano a quello d' una temperatura molto più elevata di quella dell' azion della luce o dell' ebollizione dell' acqua (136): di modo che l' acido nitrico non può esser prodotto che in forza d' una viva combustione.

Havvi in questa produzion d' un acido, una circostanza che merita forse di fissare l'attenzione. Keir avendo esaminato un acqua che Priestley

aveva formata colla combustione del gas idrogeno, e che teneva dell' acido ed un poco di ossido di rame, dice (1) ch' egli ha tenuto il liquido in ebollizione per una mezz' ora con dell' acqua distillata e dell' acido nitrico puro, per discacciarne tutto il gas nitroso che vi si poteva trovare, e che nondimeno la dissoluzione d' argento ne ha precipitato dell' acido muriatico. Conclude egli che si produce dell' acido muriatico con l' acido nitrico, come in molte altre operazioni della natura.

Cavendish aveva altresì osservato che l' acido nitrico ch' egli aveva formato, dava un picciolo precipitato colla dissoluzione d' argento; ma egli ha attribuito questo precipitato allo stato nitroso dell' acido, e provò che il nitroso di potassa, ridotto in nitrito, produceva pure un precipitato. Osserverò nondimeno che l' acido nitrico, fortemente impregnato di gas nitroso, non produce punto di precipitato colla dissoluzione d' argento e che non se ne ottiene alcuna, facendosi passare una grande quantità di gas nitroso attraverso una dissoluzione d' argento. Non è lo stesso, rispetto a ciò, della dissoluzione d' argento come di quella d' oro, della quale, nel modo che lo ha fatto vedere Tennant (2), si può precipitare l' oro nello stato metallico per mezzo d' un nitrito.

(1) Trans. philos. 1788.

(2) Ibid. 1797.

Col mezzo delle precedenti osservazioni, si può facilmente dirigere l' operazione in maniera da non ottenere che dell' acqua pura, e ciascun operatore può rendersi ragione della formazione dell' acido nitrico, e delle circostanze che la impediscono, o che la favoriscono.

Se la quantità d' azoto è picciolissima, essa è ritenuta dal gas ossigeno che non è combinato, e non si produce acido nitrico. Questo non può formarsi che ad una temperatura più elevata di quella ch' è necessaria per l' acqua; di maniera che quando la combustione si fa con molta circospezione, l' acqua è pura, anche adoperandosi un gas ossigeno che contenesse una proporzione d' azoto favorevole alla produzione di quest'acido, ed allorchè la proporzione è tale, quale è quella dell' aria atmosferica, non si può ottenere che una picciola proporzione di quest' acido, ed anche non se ne ottiene punto, perchè allora la combustione ha poca vivacità. In fine, se il gas idrogeno è, durante tutta l' operazione, in proporzione bastante, non si forma altrimenti acido nitrico, perchè l' acqua si produce di preferenza; di modo che il gas idrogeno decomporrebbe l' acido nitrico ad un alta temperatura. Si vede adunque che nell' esperienza di Monge, in cui il gas idrogeno era sempre predominante, non si è dovuto trovarsi dell'acido nitrico, quantunque vi fosse una quantità bastantemente considerabile di gas azoto:

perciò l' acqua ch' egli ha ottenuta non dava quasi alcun indizio d' acidità.

Per prevenire l' incertezze che potevano nascere dalla quantità d' acqua che poteva essere tenuta in dissoluzione nel gas sottomesso alla combinazione, Lavoisier e Meusnier hanno fatto passare questi gas attraverso del muriato di calce disseccato, il quale riempiva inperfettamente i tubi che li conducevano nel pallone ove si operava la loro combinazione. Dopo ciò, essi contener non ne dovevano che una quantità estremamente picciola, e che non può apportare alcuna incertezza nei risultati; nondimeno questi risultati provano che l' acqua è composta all' incirca di 85 parti ponderali di ossigeno e di 15 d' idrogeno, valutazione di cui si può contentarsi nelle circostanze ordinarie; ma l' esperienza fatta da Fourcroy, Vauquelin e Seguin, con una precisione a cui è difficile di giugnere, fa vedere che i pesi d' ossigeno e d' idrogeno che entrano nella composizione dell' acqua, sono nel rapporto seguente: ossigeno, 85, 662; idrogeno, 14, 338 e per i volumi di gas che servono alla combustione: gas 15, 837; gas idrogeno, 32, 517: di maniera che il volume del gas ossigeno sta a quello del gas idrogeno come 1 a 2,050 (1).

267. Non si trova più nell' acqua alcun indizio

(1) Mém. de l'Acad. 1790.

delle affinità elementari dell'ossigeno e dell' idrogeno, la loro saturazione reciproca sembra completa. Nondimeno, siccome questi due elementi hanno non solamente un' affinità mutua, ma ne hanno ancora colle altre sostanze, così l' acqua ha parimenti un' affinità risultante ch' è potente quantunque differente dall' affinità distintiva dell' ossigeno, e da quella dell' idrogeno. Ella non affetta le proprietà caratteristiche delle altre sostanze, nel mentre che non prova decomposizione: una parte dei suoi effetti ha luogo tra i gradi della scala termometrica che si trovano tra il termine del ghiaccio ed il termine dell' ebollizione dell' acqua, formando i fenomeni igrometrici; ma l' affinità riunisce talvolta con maggior forza un' altra quantità d' acqua, e vedremo in appresso che l' allumina può ritenerne un decimo del suo peso al più alto grado di calore. Questa affinità dell' acqua che modifica l' azione reciproca delle molecole d' una sostanza, o delle parti integranti d' una combinazione, è la causa principale delle separazioni che si fanno per mezzo d' una differenza di solubilità. Io mi sono bastantemente occupato di questi effetti nella prima parte di quest' opera, nondimeno, io vado ora a ricordar quelli che dipendono più immediatamente dall' azione dell' acqua e dai suoi differenti stati.

L' azion dell' acqua sulle sostanze solide inde-

bolisce gli effetti dell' azion reciproca delle loro molecole o delle parti integranti delle loro combinazioni, ed allorchè essa diventa bastantemente potente li riduce nello stato liquido; ma i solidi producono sopra essa un'azione opposta, e quando quest' azione è preponderante, riducono l' acqua istessa allo stato solido. Avanzano essi il termine della sua congelazione, com'essa accelera il termine della loro liquefazione per mezzo del calorico.

L' azion dei corpi solidi coi quali l' acqua si combina, produce dunque sopra essa, l' effetto stesso che produrrebbe l'abbassamento di temperatura: detta azione la riduce allo stato solido, con questa differenza, che allorchè le sue molecole non obbediscono che alla loro azione mutua, il fenomeno della congelazione non ha luogo che successivamente, di modo che quelle che passano allo stato solido, possono prendere una disposizione più o meno simetrica la quale aumenta le dimensioni del ghiaccio; ma quand' essa si solidifica, nei sali, per esempio, essa non prova quest' accrescimento accidentale di volume: ciò che lo prova, si è che i sali subiscono una condensazione cristallizzandosi (143). Se l' acqua prendesse le dimensioni del ghiaccio, essi dovrebbero al contrario provare una dilatazione passando allo stato solido, ed una condensazione liquefacendosi.

Allorchè per tal modo essa prende lo stato solido per mezzo dell' azione delle parti integranti dei

sali, può loro comunicare, in ragione della sua quantità, le proprietà che dipendono dell' azione reciproca delle molecole solide: serve d' intermezzo tra esse, e per così dire, di cemento che le riunisce; ma essa le rende più o meno fusibili per mezzo del calore. Quand' è in picciola proporzione, non ha influenza sulla loro disposizione simetrica; ma sembra cangiare le forme della cristallizzazione, quand' è in maggiore quantità (*Nota XIV*).

Allorchè essa comunica la liquidità, può cangiare lo stato di saturazione delle combinazioni per la maggiore azione ch' esercita sopra uno dei loro elementi; ma non contribuisce che in forza di questo cangiamento allo stato di saturazione che risulta dalla sua azione.

L' acqua conserva dell' azione sulle altre sostanze gasose; può discioglierne più o meno, e diminuire il loro volume, quantunque questa diminuzione sia ordinariamente molto inferiore a quella che accompagna le combinazioni più forti, come lo prova la facilità molto maggiore colla quale si rende loro lo stato elastico.

Quando rimane di sforzo elastico a queste sostanze in tale stato di dissoluzione, come pure all' acqua istessa, forma la loro tensione, per mezzo della quale una parte riprende lo stato gasoso, allorchè la compressione è soppressa, o allorchè l' affinità dell' aria atmosferica viene a

secondarla. Tale tensione si aumenta per mezzo del calore, e con ciò si favorisce lo svolgimento della sostanza gasosa, come si fa opponendo una base fissa all' azione in forza della quale essa sostanza è fortemente ritenuta in una combinazione; ma questa tensione dee variare secondo le proporzioni dell' acqua, come si è veduto ch' essa variava nell' etere per l' azione dell' alcool (*Nota XVII*). Quant' ho riferito della tensione comparativa dell' alcool e dell' ammoniaca (166), non dev' essere applicato a queste sostanze, come neppure all' acido muriatico nè a tutti i liquidi che sono dovuti alla combinazione d' un gas con l' acqua o con un altro liquido, se non che supponendoli in uno stato uniforme.

Delle differenti comparazioni che ho quì esposte, si vede che l' acqua agisce con un' affinità simile a quella di tutte le sostanze che non apportano cangiamento nelle proprietà delle altre, alterando il loro stato di saturazione; ma essa produce quest' effetto tostochè si decompone, ed allora nascono delle combinazioni che hanno delle proprietà particolari, di cui le principali saranno esaminate successivamente.

L' ossigeno ch' è tenuto in dissoluzione nell' acqua, entra facilmente in combinazione con delle altre sostanze; così l' ossido di ferro, precipitato

da un solfato verde (1), passa nell' acqua ad un grado più avanzato d' ossidazione; l' azoto fosfurato diventa luminoso, ed una porzione di gas nitroso passa allo stato acido: per mezzo dell' ebollizione non si scaccia che una picciola porzione di quest' aria, poichè l' azoto fosfurato diventa ancora luminoso con l' acqua distillata, e con quella che ha sofferto l' ebollizione.

E' necessaria un' azione più potente per decomporre l' acqua, come sarebbe quella d' una forte commozione elettrica che scaccia nello stesso tempo il gas ossigeno ed il gas azoto che possono essere tenuti in dissoluzione anche nell' acqua distillata (2). Ma si giugne ordinariamente col concorso di parecchie forze ad operare questa decomposizione, che conferma, nella maniera la più soddisfacente, i risultati della composizione.

268. Del ferro è ordinariamente impiegato per quest' oggetto: può esso appena, ad una temperatura ordinaria, produrre la decomposizione dell' acqua; ma ad una temperatura più elevata, in cui la forza di coesione delle sue parti si trova molto indebolita, tale decomposizione, si fa molto più facilmente. Il metallo non riceve tutta la quantità d' ossigeno colla quale può esso combinarsi nell' aria atmosferica; ma non ne prende che poco

(1) Schéele de l'air et du feu,

(2) Tennant, Trans. philos. 1797.

più d' un quarto del suo peso: di modo che a questo grado d' ossidazione, l' azione ch' esso esercita sull' ossigeno non basta più per operare la decomposizion dell' acqua.

In questa circostanza medesima, sembra che non avvenga se non che pel concorso dell'azion espansiva del calorico sul gas idrogeno, che la decomposizione possa operarsi, poichè evitando quest' azione, il gas idrogeno può decomporre anch' esso tutto l' ossido di ferro (261).

Il concorso dell' azion d' un acido che tende a combinarsi con un metallo nello stato d' ossido, favorisce la decomposizione dell' acqua; di modo che allora il metallo che non avrebbe potuto operarla, giugne a produrre quest' effetto, come si osserva nel rame che si discioglie per mezzo dell' acido muriatico, e che solo non potrebbe decomporre l' acqua.

Questa decomposizione dell'acqua, per mezzo della quale un metallo può disciogliersi in un acido, la quale sparge la più gran luce su molti fenomeni chimici, fu presentita già da Laplace, fin da quando la composizione di questo liquido fu stabilita con delle sperienze dirette. Egli conchiuse che quest' effetto aveva luogo, in quanto che l' acido che serviva alla dissoluzione non era decomposto, ed in quanto che l' ossigeno che si fissava col metallo non poteva esser dovuto che

alla decomposizione dell'acqua (1), e questa conclusione è divenuta ben presto una verità fecondissima e generalmente riconosciuta.

L'acqua ch'è prodotta dalla combustione del gas idrogeno, non esige, per mantenersi allo stesso equilibrio di temperatura, continuando già la medesima pressione, se non che i gas da cui essa proviene, ed una quantità molto più picciola di calorico. Questo per conseguenza ha perduto della sua facoltà di combinazione per quella che si è stabilita tra l'ossigeno e l'idrogeno; la quantità di calorico divenuta superflua, si svolge in parte sotto la forma di luce e di calorico radiante, mentre il rimanente porta l'acqua ad una temperatura molto più elevata di quella dei gas che l'hanno formata, e quindi ne riceve un'espansione molto più grande. Il grado che la riduce in vapori le dà un volume che sta all'incirca a quello del liquido nel rapporto di 1600 a 1. Considerando il peso specifico del gas ossigeno, e quello del gas idrogeno che hanno prodotto quest'acqua, si vede che il volume dell'acqua che si forma sarebbe assai inferiore, alla stessa temperatura, a quello dei due gas, se nell'istante della sua produzione essa non si trovasse che al grado dell'ebollizione; ma essa si trova esposta ad una temperatura molto superiore, donde segue

(1) Mém. de l'Acad. 1781.

ch' essa prende collo stato vaporoso delle dimensioni molto maggiori di quelle dei gas che l'hanno formata. Da ciò viene che quando la combinazione dell' ossigeno coll' idrogeno si opera sopra delle quantità troppo grandi dell' uno e dell' altro gas, il vaso si spezza con iscoppio.

Quella forza che il vapor dell' acqua acquista non dev' essere considerata come un accrescimento d' elasticità, poichè essa non è dovuta che al cangiamento di temperatura: se fosse ricondotta allo stesso grado termometrico in cui si trovavano il gas ossigeno ed il gas idrogeno avanti la loro combinazione, essa non potrebbe più formare che il vapore, che non solamente ha quasi il doppio di peso specifico relativamente a quello del miscuglio dei gas; ma che non può resistere che ad una debole compressione. Allora ella passa allo stato liquido, e quando la temperatura s' approssima alla congelazione, l' azion reciproca delle molecole dà origine alla forza di coesione.

Si è comparato l' effetto del calorico che si svolge nella combustione del gas idrogeno col calore necessario per fondere il ghiaccio (1). Si è osservato che una parte ponderale di gas idrogeno combinandosi con una quantità proporzionale d' ossigeno, liquefaceva un po' più di 300

(1) Mém. recuelllis par Seguin, tom. I.

parti di ghiaccio; di modo che nella produzione d' una parte d' acqua, si svolge abbastanza calorico per fondere circa 50 parti di ghiaccio, o per inalzare 50 parti d' acqua dal grado della congelazione a 75 gradi del termometro centigrado (gradi 60 di Reaumur) ciò che darebbe per la temperatura del vapor dell' acqua, al momento in cui essa si forma, 3750 gradi eguali a quelli della scala termometrica; al di sopra del termine in cui si trovano i gas al momento della loro combinazione, qualora una parte del calorico non fosse impiegata a ridurre l' acqua in vapori, e non divenisse latente in ragione della dilatazione ch' essa può produrre, e qualora non ne scappasse un'altra parte in luce ed in caloric radiante.

Siccome lo stato di gas non è necessario all'ossigeno ed all'idrogeno, perchè possano formare una combinazione, essendochè possono essi produr l'acqua anche quando sono già in istato di combinazione o in una medesima sostanza, od in due separate sostanze, così i fenomeni che dipendono dal calorico e principalmente da quello ch' è abbandonato dall' ossigeno, corrispondono allo stato nel quale l' ossigeno si trova nelle combinazioni ch' esso abbandona per produrre l' acqua combinandosi coll' idrogeno (264).

269. I metodi nei quali si fa uso dell' azion dell' acqua, e la spiegazione dei fenomeni che

ne dipendono, esigono dunque che distinti vengan quelli che dovuti sono all' affinità per mezzo della quale essa si unisce alle sostanze senza provare cangiamento nel suo stato di saturazione, e senza produrre nelle sostanze; non che quelli che dipendono dai cangiamenti di saturazione che si fanno in una combinazione, in quanto che essa si unisce con l' uno dei suoi elementi piuttosto che con un altra (217), e quelli pure nei quali i suoi elementi provano e producono un cangiamento di combinazione e di saturazione.

Bisogna egualmente distinguere i cangiamenti di stato ch' essa subisce in forza delle differenze di temperatura, ovvero in forza dell' azione delle altre sostanze: essa può con l' uno o con l' altro mezzo passare allo stato elastico od allo stato solido.

In fine ella assorbe od abbandona del calorico, secondo i cangiamenti che prova, e gli elementi che la formano, ne eliminano più o meno combinandosi, secondo la quantità che essi ne contenevano, per non conservare che quella che le conviene nello stato in cui si trova.

CAPITOLO III.

Del carbone e dell' acido carbonio.

270. Il carbone deve il suo carattere dominante alla forte affinità ch' ha esso per l' ossigeno; ma ne ha ancora una di potente per l' idrogeno: in queste forze consistono le affinità reciproche dei detti tre elementi che complicano e le combinazioni che ne possono risultare, e gli effetti che loro sono particolari. Per ciò anche è difficile di classificare i fatti che fanno conoscere la composizione del carbone, le proprietà distintive che esso potrà nelle combinazioni che forma, ed i fenomeni che possono dipendere dall' azione dei suoi elementi. Io considererò principalmente in questo capitolo la composizione e le proprietà del carbone e quelle dell' acido carbonico che esso produce per mezzo della sua combinazione coll' ossigeno, e nel seguente, quelle dei gas che debbono le loro proprietà distintive al carbonio ed all' idrogeno; ma alcune proposizioni in un capitolo trattate non potranno ricevere gli schiarimenti necessarj che nel seguente.

Il carbone non è una sostanza semplice; da ciò viene che si è distinto per carbonio l' elemento che domina nella sua composizione ed a cui si

debbono le sue proprietà distintive, e particolarmente la sua fissezza che resiste all' azione la più potente del calorico, allorch' essa non è obbligato di cedere alla formazione di qualche combinazione.

Il carbonio combinandosi coll' ossigenò, dà origine all' acido carbonico; Lavoisier a cui si deve quest' importante scoperta (1) fece parecchie sperienze per determinare le proporzioni di carbonio e d' ossigeno che formano l' acido carbonico, e non ha potuto giugnere, come egli stesso conveniva, a quella precisione che si poteva desiderare. Alcune delle sue sperienze davano per risultato che ogni cento parti d' acido contenevano 28 parti ponderali di carbonio e 72 d' ossigeno, ed altre 24 di carbonio e 76 d' ossigeno.

Questa determinazione sarebbe d' una grande importanza non solamente per giudicare dei prodotti della combustione, ma per conoscere ancora la composizione d' un gran numero di sostanze nelle quali il carbone si trova in concorrenza coll' idrogeno, è per estimare le proprietà che debbono dipendere dall' uno e dall' altro, non meno che le combinazioni differenti che possono succedersi, per via d' un cangiamento nelle forze che le mantenevano.

(1) Mém. de l'Acad. 1781.

271. Lavoisier riconobbe, nelle sperienze che ha fatte sulla combustione del carbone, ch' esso conteneva dell' idrogeno, e che formava dell' acqua durante la produzione dell' acido carbonico; egli dedusse, dal peso di quest' acqua, la proporzione dell' idrogeno che ha calcolato, in una sperienza, all' ottavo del peso del carbone; ma siccome non rinvenne quantità alcuna d' acqua impiegando del carbone calcinato, così lo considerò in tale stato come spogliato d' idrogeno.

Kirwan ha nondimeno osservato che il carbone ch' era stato tenuto lungo tempo ad un calor rovente, produceva una gran quantità di gas idrogeno solfurato, mescolato di un pò di gas idrogeno, allorchè si esponeva ad uu vivo fuoco in una storta con un miscuglio di solfo (1).

Siccome è stato presentato poco tempo fa un risultato differente (2), così ho ripetuto la esperienza sopra un carbone fortemente calcinato un istante prima ad un fuoco di fucina: impiegando 30 gramme di carbone (grani 564, 81,) e 20 gramme di solfo in una storta di porcellana, ho tratto più di 100 centimetri cubi (pollici cubi 5 circa) di gas idrogeno solfurato, riconosciuto tale per la sua infiammazione e per la sua dissoluzione nell' acqua che ha prodotto coi sali metallici gli

(1) Trans. phil. 1785.
(2) Ann. de Chim. n.° 125.

effetti ordinarj. Lo svolgimento di questo gas non ha cessato se non perchè il solfo si era intieramente sublimato, e non havvi luogo a dubitare che se si fosse nuovamente posto del solfo col carbone ch' era rimasto nella storta, non si fosse ottenuto ancora dell' idrogeno solfurato.

Se il carbone calcinato, dato non avesse dell' idrogeno solfurato, non si sarebbe potuto nulla concludere contro l'esistenza dell'idrogeno; mentre la sua proporzione potendosi trovare molto diminuita, avrebbe potuto essere ritenuta da una forza abbastanza grande onde il solfo, che la sua volatilità sottrae prontamente, non avesse potuto separarne nuovamente; ma poichè, malgrado questa circostanza, se ne ottiene dal carbone fortemente calcinato, e ad un calore molto inferiore a quello che aveva prima sofferto, e poichè inoltre non si fa alcun obbietto sull' esistenza dell' idrogeno nell' idrogeno solfurato, così questo fatto diventa una prova positiva che lo stesso carbone ch' è stato sottomesso ad una forte calcinazione contiene dell' idrogeno.

Quelli che sono stati presenti alle sperienze che Lavoisier ha fatte sulla combustione del carbone fortemente calcinato, possono risovvenirsi che si deponeva sempre sulle pareti del vaso dell' acqua che formava delle striscie, e che anche colava in piccioli fili al principio della combustione; ma in progresso della combustione, quest' acqua si discioglieva totalmente.

Questo primo effetto della combustione del carbone è facile ad essere verificato con una sperienza che si dee ad Hassenfratz (1), basta far passare del gas ossigeno attraverso un tubo rovente nel quale vi sia collocato del carbone fortemente calcinato: si vede al principio dell' operazione una quantità rimarcabile d' acqua deporsi all' estremità del tubo, ed il gas che si svolge forma una nube nel vaso in cui vien ricevuto; di modo che depone esso ancora dell' acqua raffreddandosi.

Cruikshank ha osservato che quando s' esponeva a vivo fuoco un miscuglio d' ossido metallico e di carbone fortemente calcinato, si svolgeva sempre un pò d' acqua (2), ed egli concluse da questa osservazione e da alcune altre, che il carbone calcinato contiene sempre un pò d'idrogeno.

272. Se il carbone fortemente calcinato contiene dell' idrogeno, ne risulta che nella sua combustione tutto l' ossigeno ch' è impiegato non serve alla produzione dell' acido carbonico, ma che una parte dee combinarsi coll' ossigeno per formare dell' acqua. Nondimeno se s' impiega un carbone fortemente calcinato, non si scorge punto d' acqua che si deponga, come ha osservato Lavoisier; d' onde convien concludere che l' acido

(1) Mém de l'Instit. tom. IV.

(2) Observ. addit. 19 août 1801 Bibl. Britan.

carbonico ritiene una quantità d' acqua che non si manifesta allorch' esso è formato per la combustione del carbone. Questa quantità è forse quella soltanto che produce i fenomeni igrometrici?

Abbiamo veduto (173) che i gas contenevano tutti, alla stessa temperatura ed allo stesso grado d' umidità, la medesima quantità d' acqua che prende nel suo stato di dissoluzione le dimensioni d' un gas permanente, e che produce i fenomeni igrometrici; ma questa quantità è troppo picciola per ispiegare i fenomeni che ho qui esposti e quelli che tosto esporrò giacchè 100 centimetri cubi (cinque pollici cubi circa) non potrebbero contenerne, ad una temperatura di 15 gradi, ch'un poco più d' un milligramma (grano 0, 019).

Ben lungi che l'acqua igrometrica, tanto del gas ossigeno, quanto del gas idrogeno che si svolge al principio d' una lenta combustione, possa dare la spiegazione dell' acqua che si depone, la proprietà igrometrica del gas che si sprigiona e che è proporzionale all' alta temperatura, nella quale esso si trova, deve occultare una parte considerabile di quella che si forma; di maniera che la quantità d'idrogeno ch'era contenuta nel carbone fortemente calcinato, eccede necessariamente quella ch' entra nell' acqua che si depone nelle circostanze descritte, e nondimeno non è che un pò di carbone quello che vi contribuisce. Bisogna

adunque che quando il carbone fortemente calcinato produce dell' acido carbonico per mezzo d' una combustione nella quale punto non si scorge d' acqua, ch' essa si sia combinata già con l' acido carbonico, in uno stato diverso dallo stato di quella che n' è in semplice dissoluzione, e che produce i fenomeni igrometrici.

Ho procurato di determinare la quantità d' acqua che poteva essere occultata nella formazione dell' acido carbonico, cercando le proporzioni che potevano meglio accordarsi col peso specifico di alcuni gas idro-carburati, le quantità di gas ossigeno ch' erano necessarie per la loro combustione, e quelle dell' acido carbonico che ne provenivano; ma i risultati che ho ottenuti non possono essere riguardati che come delle approssimazioni alquanto incerte perchè una supposizione, anche lontana da quella di cui mi sono servito, non darebbe una differenza di composizione che non s' accordasse egualmente col peso specifico. Nondimeno io mi servirò di questi risultati nel capitolo seguente, perchè sono essi proprj a indicare i rapporti di composizione dei differenti gas che vi esaminerò; ma non si dovrà riguardarli che come ipotetici fino ad un certo punto.

Io mi limito dunque a concluder qui che il carbone il più fortemente calcinato contiene dell' idrogeno che produce, coll' ossigeno, una quan-

tità d' acqua che si può rendere sensibile, che questa quantità d' acqua può esser resa latente nella formazione ordinaria dell' acido carbonico, e ch' essa eccede quella che, ritenuta da una debole affinità, conserva le dimensioni che convengono al suo stato gasoso, e produce i fenomeni igrometrici.

273. Il carbone può formare delle combinazioni senza che le sue molecole cessino di esercitare l' azione reciproca alla quale è dovuta la sua forza di coesione. Queste combinazioni hanno per ciò ancora molto meno di stabilità di quelle nelle quali l' affinità reciproca può esercitare tutta la sua potenza.

Fontana, Priestley, Schéele e Morozzo avevano provato che il carbone aveva la proprietà d' assorbire differenti specie di gas, e particolarmente l' acido carbonico. Rouppe e Noorden hanno ripetuto e variato queste sperienze: risulta dalla memoria che il primo ha pubblicato (1), che il carbone raffreddato senza il contatto dell' aria possede questa proprietà la quale è anche tanto maggiore quanto la temperatura è più bassa; che la parte dell' aria atmosferica che non è assorbita, conserva il suo stato eudiometrico; che la temperatura dell' acqua bollente basta per scacciare il gas assorbito, e che finalmente il carbone

(1) Ann. de Chimie t. XXXII.

impregnato di gas idrogeno forma dell' acqua, anche con produzione di calore, allorchè prende del gas ossigeno.

Si può concludere da queste osservazioni, che quando il carbone è preparato, deve assorbire dell' aria atmosferica e dell' acido carbonico; dal che può provenire la picciola quantità d' acido carbonico, di gas azoto e d' acqua, che passa a principio quand' esso si sottomette alla distillazione; ma non si ottiene gas ossigeno, ciò che dovrebbe essere, se si ammettesse senza restrizion alcuna l' osservazione di Rouppe che pretende che con una elevazione di temperatura si svolge, nella loro integrità, i gas che sono stati assorbiti.

274. L' acido carbonico che non può formarsi che quando la temperatura ha diminuito la resistenza della coesione del carbone, ha una potenza d' acidità ch' è considerabilisima, e che sembra anche esser superiore a quella dell' acido solforico, poichè il carbonato di calce e quello di barite hanno una maggiore proporzione di base terrosa di quello abbiano il solfato di calce e di barite. Ho osservato che non si poteva fare intorno a ciò una comparazione esatta dell' acido carbonico cogli altri, perchè i carbonati de' quali i chimici si sono serviti, avevano sovente un eccesso d' alcalinità (88). S' ignora se i carbonati a base terrosa abbiano pure quest' eccesso:

ma una tale considerazione non fa che rischiarar l' idea che ci dobbiamo formare della potenza dell' acido carbonico.

Non dee più adunque recar sorpresa che l' acido carbonico aderisca con tanta forza alle basi fisse, allorchè i sali ch' esso forma non contengono dell' acqua la quale per l' affinità che ha con esso, ne favorisce lo svolgimento, e serve d' intermezzo tra esso e la base che lo riteneva.

Vithering ha osservato che il carbonato naturale di barite non poteva essere decomposto per mezzo del solo calore, mentre può esserlo benissimo il carbonato artifiziale (1): il che egli attribuisce all' acqua, di cui il primo è spogliato, e per mezzo della quale il secondo abbandona il suo acido carbonico; ma con l' acido nitrico bastantemente indebolito e che può somministrare l' acqua necessaria, si svolge l' acido carbonico dal primo, come pure dall' ultimo:

Priestley ha verificato l' opinione di Vithering, svolgendo il gas acido carbonico dal carbonato naturale di barite per mezzo del vapore dell' acqua ch' egli faceva passare sul carbonato collocato in un tubo sopra i carboni ardenti (2). Egli ha cercato di calcolare la quantità d' acqua che

(1) Trans. philos. 1784.

(2) Ibid.. 1788.

si univa coll' acido carbonico, e concluse dalle sue sperienze ch' essa fa la metà del peso dell' acido carbonico; ma questo calcolo è certamente molto esagerato. Mi sembra anche che il genere di sperienza ch' essa esige, non sia suscettibile di quel grado di precisione che ci renda sicuri. La barite che ha abbandonato l' acido carbonico dee ritenere una porzion d' acqua, poichè essa manifesta molta affinità per questa. Si dee ricevere l' acido carbonico in un recipiente d' una grande capacità sulle pareti del quale può deporsi una quantità d' acqua ch' è difficile di calcolare e che cangia considerabilmente i risultati. Una picciola differenza nella temperatura fa anche variare la quantità dell'acqua che resta in dissoluzione nell' acido carbonico, e che affetta il suo volume.

Pelletier non ha neppur esso potuto trarre dell' acido carbonico esponendo il carbonato nativo di Siberia all' azione del calore, e gli ha convenuto impiegare degli acidi molto indeboliti per farne la dissoluzione (1).

La maggior parte degli altri acidi, ed anche l' acido acetico concentratissimo, non possono disciorre il carbonato nativo, a meno che non vi s' aggiunga una certa quantità d' acqua.

Questa differenza costante tra il carbonato nativo e l' artificiale, così rispetto all' azion del

(1) Ann. de Chim. t. X.

calore come rispetto a quella degli acidi, e che si fa disparire aggiugnendo semplicemente dell' acqua al primo, non autorizza forse a concludere ch' essa è dovuta all' acqua ch' è ritenuta in maggior quantità nell' ultimo?

Ma lo stesso carbonato artificiale non dà per mezzo dell' azione del calore ch' una parte del suo acido carbonico, come viene osservato da Chenevix (1), ed è probabile che si compirebbe la sua decomposizione impiegandosi il mezzo di Priestley.

Ho supposto troppo facilmente (174), sulla testimonianza di Clement e di Desorme (2), che si potesse supplire all' azion dell' acqua con quella dell' aria, facendone passare una corrente sul carbonato nativo di barite. L' esperienza mi ha disingannato. Ho fatto passare, com' è stato indicato, una corrente d' aria sul carbonato nativo collocato in un tubo di porcellana esposto ad un forte calore; l' aria attraversando l' acqua di calce, ha effettivamente indicato una picciola quantità d' acido carbonico: avendo spezzato il tubo, ho osservato che i frammenti di carbonato non erano alcalizzati se non a contatto del tubo ove avevano contratto un colore d' un bigio giallastro, ed ove sembravano aver favorito la

(1) Bibl. Britannique tom. XVIII.

(2) Ann. de Chim. vol. XLIII.

fusione della superficie interna del tubo stesso; ma tutta la parte ch' era stata la più esposta all' azion dell' aria, s' era conservata in uno stato perfettamente neutro.

Ho in appresso spinto ad un gran fuoco, in uno crociuolo coperto, dei frammenti del carbonato, e sono essi divenuti manifestamente alcalini senza il soccorso dell' acqua, e senza alcuna corrente d' aria.

Non è dunque rigorosamente esatto di dire che il carbonato naturale di barite non prova decomposizione per mezzo della sola azione del calore: può esso alcalizzarsi fino ad un certo punto; nondimeno debbo prevenire che il carbonato che io ho impiegato, quantunque trasparentissimo, conteneva un poco di solfato di barite; di maniera che la parte alcalizzata precipitava la dissoluzione di piombo in nero: con tutto ciò esso si discioglieva senza residuo nell' acido nitrico.

Qualunque sia l' influenza di questo solfato, l' esperienza che ho qui riferita, prova che la corrente d' aria si oppone alla decomposizione del carbonato, anzi che favorirla, e ch' essa non fa che rendere sensibile una picciola quantità di acido carbonico che resterebbe senza di ciò nello spazio interiore del tubo, o che sarebbe assorbita insensibilmente alla superficie dell' acqua, e quest' effetto non ha nulla di comune con quello

ch' è dovuto al vapor dell' acqua nell' operazione di Priestley.

L' effetto che si attribuisce alla debole solubilità del nitrato di barite per ispiegare l' inazione dell' acido sul carbonato nativo, allorchè non vi si aggiunga una certa quantità d' acqua, dovrebbe ancora aver luogo col carbonato artificiale che non esige per altro quest' addizione d' acqua. L' acido muriatico, e l' acido acetico che formano dei sali più solubili, dovrebbero agire senza addizione d' acqua, e nondimeno tutti questi acidi offrono, anche senz' acqua, la stessa differenza tra il carbonato nativo ed il carbonato artificiale.

275. Il carbonato di barite non è il solo il cui acido carbonico ricusi di cedere all' azione del calore, in tutto, o in parte. Lo stesso carbonato di potassa non dà, secondo l' osservazione di Pelletier, che una picciola parte del suo acido carbonico per mezzo dell' azione del calore e bisogna notare che quando il carbonato nativo di barite ritiene anche tutto il suo acido carbonico, attacca esso il crogiuolo e si riduce in vetro, come ha osservato Klaproth, il che succede ancora col carbonato di potassa; di modo che hannosi allora dei vetri che contengono molto acido carbonico.

Kirwan rammenta (1). che Black non ha

(1) Biblioth. Britann. tom. XV.

giammai potuto calcinare una quantità un pò considerabile di carbonato di calce in un crogiuolo d' argilla, senza vetrificarlo; ch' egli non ha ottenuto quest' effetto che in un crogiuolo di piombaggine, carburo di ferro, di cui noi vedremo l' influenza, e che Smith ha provato la stessa difficoltà. Pictet ha parimente tentato in vano di decomporre il carbonato di calce; egli non ha potuto trarre ch' una picciola parte d' acido carbonico senza impiegare il soccorso dell' acqua. Dietro a siffatte osservazioni, è probabile di credere che la pietra calcarea non si converti in calce che per mezzo del vapore dell' acqua che viene formato dalla combustione, o ch' è svolto dalle sostanze combustibili nelle fornaci in cui questa operazione si eseguisce. Nondimeno i chimici sanno che il marmo si riduce perfettamente in calce senza aver d' uopo di questo soccorso: tale differenza sembra provenire dall' acqua che il marmo ha ritenuta nella cristallizzazione delle sue parti.

In fine se si fa attenzione che la calce e la magnesia non si combinano con l'acido carbonico, a meno che non vi si aggiunga dell' acqua, si può con fondamento congetturare che l' acido carbonico debba avere una certa proporzione d' acqua per poter passare nelle combina-

binazioni solide; ma che quando questa proporzione è diminuita fino ad un certo grado, non possa esso venir scacciato dalle combinazioni che ha formate, a meno che non se ne renda ad esso una quantità maggiore, o che non alteri la sua natura coi mezzi che saranno discussi nel capitolo seguente.

Si vede adunque che l' acqua colla sua affinità nella maggior parte delle circostanze in cui l'acido carbonico è sprigionato, deve intervenire allorchè essa è ritenuta da un' affinità meno forte: in tal condizione conserva essa maggior potenza per prendere lo stato elastico, ed asseconda così quella medesima tendenza che si trova nell' acido carbonico, nel modo stesso che l' etere accelera la vaporizzazione dell' alcool, e l' acqua quella dell' acido solforico.

Si può da prima trovar difficile l' aderire alla supposizione dell' esistenza dell' acqua nelle sostanze che si espongono al maggior fuoco; ma non è forse più difficile il comprendere l' esistenza dell' acido carbonico che ha per se stesso una disposizione molto maggiore all' elasticità, e che entra nullostante, come si è veduto, nei vetri che decomposti non vengono ai più alti gradi possibili di calore? L' allumina non ritiene essa pure dell' acqua al più alto grado possibile di calore? Noi possiamo adunque ammettere la supposizione di quest' acqua, se oltre le conside-

razioni che ho qui presentate, osserviamo dei fenomeni che non possono ricevere una spiegazione plausibile se non in forza dell' esistenza di quest'acqua nell'acido carbonico o nelle sue combinazioni.

276. Da ciò non si dovrebbe concludere che l'acido carbonico non potesse esistere nello stato gasoso senza il concorso dell' acqua; mentre dev' esservi una differenza tra l'acido carbonico ch' è formato colla combustione del diamante (che appunto non contiene quest' acqua), e quello che proviene dalla combustione del carbone. Perciò, come le proprietà del diamante e le differenze ch' esso presenta in confronto del carbone, sembrano provare ch' esso è composto di carbonio e che non ritiene punto d' idrogeno in combinazione, così l' acido carbonico ch' è formato dalla sua combustione, non dee contenere porzione alcuna d'acqua, e quindi aver dee, ad eguaglianza di base, un peso meno considerabile, di maniera che si può cadere in un errore di computo, se si paragona esso coll' acido carbonico che ha potuto saturarsi d' acqua, qual si è quello che si trae nel maggior numero di circostanze. Ora quantunque quest' oggetto abbia tenuti occupati parecchi dotti chimici, credo ch'esso esiga delle nuove sperienze.

Questa privazion d'idrogeno è quella che rende il diamante molto meno combustibile del carbone,

o che fa ch' esso esiga una temperatura molto più elevata, benchè se gli abbia fatti subire una grande divisione meccanica. Il carburo di ferro sembra tenere, rispetto a ciò, il mezzo tra il carbone ed il diamante, poichè quantunque, nelle sperienze di Kirwan, non abbia dato dell' idrogeno solfurato trattandolo col solfo, altre considerazioni provano però ch' esso contiene dell' idrogeno, e provano particolarmente la proprietà che esso ha di favorire la decomposizione dei carbonati, come il carbone.

Guyton, che ha confermato con parecchie sperienze il carattere chimico del diamante, ha provato ch' esso aveva ancora la proprietà di convertire il ferro in acciaio. Mushet aveva sparso qualche dubbio su questa interessante sperienza; pretendeva egli che senza diamante il ferro potesse esser cangiato in acciaio nei vasi chiusi con diligenza: dimodochè, secondo lui, nulla si poteva concludere dalla conversione del ferro in acciaio. Ma Makensie ha provato, con delle sperienze fatte con moltissima cura (1), che il ferro conservava tutte le sue proprietà che lo caratterizzano, allorchè si esponeva al più forte calore in vasi chiusi, e senza alcun miscuglio che potesse alterarlo, avessero anche questi vasi delle fessure che permetter potessero l' introdu-

(1) Journ. de Van Mons n° 2.

zione delle sostanze gasose. Ha egli inoltre confermato che il diamante riduceva il ferro in acciaio.

277. La combustione d'una parte di carbone ha liquefatto, nel calorimetro, 96 parti di ghiaccio; il che dà, per una parte ponderale d'acido carbonico, circa 24 parti di ghiaccio liquefatto, ovvero 24 parti d'acqua inalzate dalla temperatura della congelazione a 60 gradi di Reumur, ossia un peso eguale d'acqua a 1440 gradi dello stesso termometro.

Ma per determinare la quantità di calorico ch'è dovuta alla combinazione del carbonio coll' ossigeno, bisognerebbe poter dedurre da essa quantità, quella ch'è dovuta all' acqua ch'è prodotta (267), e ch'è, per la maggior parte, nello stato di combinazione. L'acido carbonico ch'è formato, vien portato ad una temperatura più elevata che non lo sarebbe l'acqua; in ragione inversa del loro calorico specifico.

Nella combustione delle sostanze che servono d'alimento ordinario al fuoco, si svolge una quantità di calorico proporzionale alle quantità di acqua e d'acido carbonico, che possono formarsi, secondo la composizione di queste sostanze. Questo calorico prende in parte la forma di luce e di calore radiante, i quali anch' essi entrano prontamente, dentro ai stessi fornelli in combinazione, ovvero possono essere riflessi nei

fochi, secondo l'inclinazione delle superficie; ma la maggior parte resta combinata coll' acqua e coll' acido carbonico che ha portato ad un' alta temperatura, e ciò finattantochè questa temperatura siasi distribuita tra i corpi vicini: talmentechè si ottiene tanto più calore, quanto più si fa subire alle sostanze gasose che si formano, una maggior circolazione nella quale detto calorico può venir da esse abbandonato.

Il gas azoto forma più di tre quarte parti dell' aria atmosferica. Divide esso, al primo istante, il calore dell' acqua e dell' acido carbonico, in ragione della sua capacità di calore e della sua quantità, e si esala con essi: ciò fa che l' acqua e l' acido carbonico sieno ricondotti nell' istante medesímo ad una temperatura molto più bassa di quella in cui sarebbero, se non fossero essi uniti all' azoto.

Se la proporzione dell' aria atmosferica è troppo grande, la parte superflua divide inutilmente il calore che si svolge e lo strascina esalandosi: in tal guisa la temperatura si trova molto meno elevata. Se poi la corrente d' aria non è rapida, il calorico si comunica con distribuzione eguale ai corpi vicini e la temperatura poco s' inalza al foco del fornello: l' altezze dei tubi che conducono il gas che ha provato la combustione determina la rapidità della corrente in forza del vuoto che si forma per mezzo della diminuzione dei vapori che si esalano.

Da queste proprietà combinate colla facoltà più o meno conduttrice dei corpi che debbono o mantenere o comunicare la temperatura prodotta dalla combustione d'una conveniente porzione di sostanza combustibile e di aria atmosferica, si riducono le condizioni le più vantaggiose per ottenere il maggior effetto dei combustibili, condizioni che un celebre filantropo ha determinate con molta esattezza pei principali usi della società.

Il gas ossigeno produce per via della combustione un calore molto più vivo di quello che produca l' aria atmosferica, perchè il gas azoto non ha parte alcuna nelle combinazioni di detta combustione: il suo svolgimento è perciò molto più rapido; il che accresce ancora il suo effetto, essendochè lo spargimento del calore che esige un certo spazio di tempo, può accumularsi, quando la combustione è viva, più assai che quando essa si opera lentamente.

I chimici si sono serviti di questa proprietà del gas ossigeno, affine di produrre dei gradi di calore a cui non si potrebbe giugnere per mezzo dei fornelli i più artificiosamente diretti con l' aria atmosferica, e che appena ottener si possono con le lenti le più forti e i più grandi specchi concavi.

Parecchi chimici si sono occupati dei metodi i più atti a trarre il maggior vantaggio da questo mezzo potente di accrescere il calore e di dis-

porne, tanto dirigendo il getto del gas ossigeno sulla sostanza che si sottomette alla sperienza e che si è collocata nel carbone, quanto facendo rincontrare il gas ossigeno col gas idrogeno. Lavoisier specialmente, Erhman (1) e recentemente Robert Hare (2), hanno perfezionato i metodi e moltiplicato le sperienze.

278. Il carbone non è dunque una sostanza semplice, ma deve al carbonio le sue proprietà distintive, e principalmente la sua fissezza. Può esso, come vedremo, senza perdere la sua forza di coesione, formare, coi differenti gas che riduce allo stato suo di solidità, una combinazione che non sopporta una elevazione di temperatura che valutar si può eguale a quella dell'ebollizione dell'acqua. L'ossigeno però che in tal modo è stato assorbito sembra rimanervi fisso, finattantochè possa esso entrare in una combinazione più intima; e l'idrogeno ancora è ritenuto dal carbone a tutte le temperature note, nè si può valutarne gli effetti suoi che dalle combinazioni ch'esso forma.

Le principali combinazioni del carbonio, che prendono lo stato elastico, sono l'acido carbo-

(1) Essai d'un art. de fusion, etc. par Erhman, suivi des mém. de Lavoisier.

(2) Mem. on the suppl. and the appl. of the blow-pipe.

nico ed i gas infiammabili composti che ora andiamo ad esaminare.

La quantità di calorico ch' è eliminata dal gas ossigeno nella formazione dell' acido carbonico, è determinata da quella che conviene alla nuova combinazione.

L' acido carbonico contiene una proporzione di carbonio e d' ossigeno, sulla quale non si ha finora che delle approssimazioni, perchè l' idrogeno del carbone produce nello stesso tempo una certa quantità d' acqua che diventa latente.

Quest' acqua, ritenuta da una forte affinità dell' acido carbonico, non dev' essere confusa con quella che produce gli effetti igrometrici e che non prova ch' un' azione incapacè di cangiare le dimensioni che ad essa convengono nello stato di vapor elastico (169). Quest' acqua combinata dee manifestarsi allorchè s' impiegano que' mezzi che possono decomporla.

CAPITOLO IV.

Dell' idrogeno carburato, e dell' idrogeno ossi-carburato.

279. Abbiamo veduto che il carbone era composto di carbonio e d' idrogeno e che nelle sperienze di Lavoisier il carbon ordinario aveva dovuto contenere un ottavo del suo peso d' idrogeno, al quale bisogna aggiugnere la quantità indeterminata ch' essa ritiene, allorchè è piú fortemente calcinato, e che Lavoisier aveva negletta.

Il carbone fortemente calcinato può essere considerato come una combinazione uniforme, tranne la picciola porzione di cenere e di sali che possono trovarvisi in proporzioni un pò differenti; ma tale porzione non contribuisce punto alle proprietà ch' esso ha come sostanza infiammabile. Non è però lo stesso del carbone che non ha sofferto un gran calore: questo può contenere una proporzione più o meno grande di idrogeno, secondo le circostanze dell' operazione con cui è stato preparato, e fors' anche secondo la composizione del legno da cui proviene (*)

(*) Molte sperienze che ho fatte anni sono sulla carbonizzazione di molte sostanze legnose e sui principj componenti i differenti carboni risultanti mi hanno

E' probabile che da ciò provengano in gran parte, le proprietà che si fanno distinguere nell'uso che se ne fanno. Notaremo ancora un'altra differenza.

Havvi con tutto ciò un limite nella quantità d' idrogeno che il carbone può ritenere, come havvene uno in tutte le combinazioni delle sostanze gasose con quelle che sono fisse, e che debbono superare la resistenza dell' elasticità. Dopo un tal termine, si trova un intervallo tra le proporzioni che compongono il carbone il quale dee le sue proprietà distintive al carbonio, e quelle della combinazione gasosa che si forma tra il carbonio e l' idrogeno, e nella quale l' idrogeno diviene dominante per le sue proprietà e sopratutto per lo stato di fluido elastico che gli è dovuto. Questo fluido elastico è il gas idrogeno carburato.

dato per risultato quasi costante, che quel legno, a circostanze eguali nel resto, che aveva un maggior peso specifico, dava un carbone che nei differenti prodotti chimici mostrava contenere una maggior copia d' idrogeno in combinazione. Questo ha bastato perchè facessi scegliere con ottimo effetto i carboni i più leggeri per la fabbricazione delle polveri da scoppio. Ho dovuto interrompere il corso meditato di queste sperienze di cui non giova riferir quì le particolarità. Possono però venir seguite con vantaggio affine di fissare le eccezioni che vi possono essere, alcune delle quali io pure rinvenni. (N. del T.)

Fino a questi ultimi tempi, si è confuso sotto lo stesso nome il gas infiammabile che non contiene che del carbonio e dell' idrogeno, ed un' altra specie di gas infiammabile che contiene nello stesso tempo dell' ossigeno, e che ho creduto dover denotare col nome d' idrogeno ossi-carburato.

La teoría che ho abbracciata in tal proposito si trova in opposizione a quella che sostengono Guyton ed i suoi allievi i quali riguardano il gas ch' io chiamo ossi-carburato, come non avente altra differenza di composizione coll' acido carbonico, se non che una maggiore proporzione di carbonio: laonde n' escludono eglino l' idrogeno.

L' opinione del celebre chimico contro cui sostengo questa discussione è d' un grande peso perchè io non debba temer d' ingannarmi. Ciò m' impegna ad entrare in alcune minute circostanze le quali possan far giudicare delle ragioni su cui è fondata la mia particolare opinione. D' altronde, questo punto di teoria che non annuncia, al primo aspetto, ch' una disparità d' un debole interesse, diviene importante per l' intelligenza completa dei fenomeni della combustione, della riduzione dei metalli e dei risultati dell' analisi delle sostanze vegetabili ed animali, e si trova legato ai principj i più generali della scienza.

Quando si riduce, per mezzo del carbonio, quelli tra gli ossidi nei quali l' ossigeno è ritenuto da una forte affinità, non si trae nè acqua, nè acido carbonico; nondimeno l' ossigeno è entrato in combinazione ed il metallo si è ridotto. La teoria che non supponeva che due combinazioni dell' ossigeno coll' idrogeno e col carbonio, l' acido carbonio e l' acqua, non aveva niente da opporre alle obbiezioni che Priestley traeva da que' fatti ch' egli era stato il primo ad osservare. Woodhouse moltiplicò i fatti ma non si accinse a svilupparne la causa (1); Cruickshank lo fece con successo (2). Avanti che le sue sperienze fossero conosciute dai chimici francesi, questi ne avevano fatte di analoghe, e la discussione di cui ho parlato, si è stabilita tra essi. Con tutto ciò, siccome quelle di Cruickshank hanno in loro vantaggio una anteriorità di data, e che in generale sono fatte con molta diligenza, così io raccoglierò principalmente da esse i risultati.

280. L' analisi dei gas infiammabili composti, è fondata sulle proprietà che hanno il gas idrogeno ed il carbonio di formare coll' ossigeno delle combinazioni che hanno delle proporzioni determinate e note, e ch' è facile di distinguere;

(1) Ann. de Chimie tom. XXXVIII et XXXIX. Mém. de l'Instit. tom. IV.

(2) Bibl. Brit. tom. XVII et XVIII.

di modo che per mezzo di queste combinazioni si determina la quantità dei due elementi infiammabili ch' entrano nella composizione del gas di cui è d' uopo conoscere il peso specifico: se questi due elementi, colla loro unione danno questo peso specifico egli è allora un idrogeno carburato che si è esaminato, e nel quale alcun altro elemento ponderabile non poteva esistere; se al contrario non possono essi formare che una parte del peso, convien allora supporvi qualche altra sostanza che possa completare il peso, e tale sostanza non può consistere che in una proporzione d' idrogeno e d' ossigeno, come quella ch' entra nella composizione dell' acqua. Convien dunque aggiugnere la quantità necessaria d' idrogeno e d' ossigeno per ottenere il peso specifico del gas ch' è allora ossi-carburato.

Questo genere d' analisi può essere portato ad una grande precisione pei gas idrogeni carburati, allorchè siasi però bene determinato il loro peso specifico, poichè tutta l' incertezza che rimarrebbe non cadrebbe che sulla proporzione dell' ossigeno che entra nella composizione dell' acido carbonico, per assegnar quella che conviene alla formazione dell' acqua le cui proporzioni sono ben conosciute. Ma siccome il peso dell' idrogeno non è che all' incirca il sesto di quello dell' acqua che si forma, così una picciola differenza nel modo di computare, si riduce ad una picciola quantità nella determinazione della

composizione del gas. Quella degli elementi dei gas ossi-carburati è soggetta ad una incertezza ancora maggiore. La quantità d'idrogeno ch'entra nella sua combinazione essendo molto meno considerabile, una picciola differenza nelle basi adottate ne può apportare una grande, relativamente alla proporzione dell'idrogeno, od anche rendere problematica la sua esistenza.

D'altronde, quest'ultimo gas essendo meno combustibile, una parte scappa facilmente dalla combustione, specialmente coll'aiuto dell'acido carbonico, il quale può anche facilmente celare la sua infiammabilità: sembra inoltre ch'esso possa ricevere nella sua composizione una certa proporzione d'azoto che varia senza dubbio nelle differenti specie, e ch'è stato fino ad ora negletto. Bisogna dunque limitare le pretensioni dell'analisi per riconoscere le differenze considerabili che possono trovarsi nella composizione di questa specie di gas, ed a tirarne delle conseguenze che possono applicarsi alla spiegazione dei fenomeni che presentano la riduzione degli ossidi metallici, e la decomposizione dell'acido carbonico e delle altre sostanze ossigenate, le quali lasciavano su questa parte della teoria una nube che niuno innanzi di Cruickshank aveva tentato di dissipare; ma non si può giugnere fino ad ora ad una gran precisione sulle proporzioni degli elementi che lo compongono.

Ho notato che per ottenere, più compiutamente che sia possibile, la combustion del gas idrogeno ossi-carburato, faceva d' uopo di farlo detonare con un grande eccesso di gas ossigeno; di maniera che io impiego per ottenere la combustione d' una parte del primo, almeno due parti dell' ultimo quantunque non ve ne sia che una sola porzione che debba servire alla combinazione. Un' altra precauzione non meno necessaria si è quella di fare una lozione di gas ossi-carburato con l' acqua di calce, poichè ho osservato che l' acqua semplice poteva lasciargli un decimo del suo volume d' acido carbonico. Attribuisco a queste circostanze la differenza che si trova tra i risultati che sono stati pubblicati ed i miei. Ho avuto nelle mie sperienze un maggior consumo di gas ossigeno, ed ho ottenuto maggior copia d' acido carbonico, quantunque esse non mi abbiano dato che delle picciole differenze, ripetendole più volte.

281. Il gas idrogeno carburato esige dunque maggior copia di gas ossigeno per la sua combustione, e brucia con fiamma rossa o bianca secondo la vivacità della combustione.

La quantità di gas ossigeno che si combina, comparata a quella dell' acido carbonico ch' esso forma, e a quella pure dell' acqua di cui si dee supporre la produzione, per completare la sua combustione, indica una quantità di carbonio e

d'idrogeno che rappresenta il suo peso specifico, e l'acqua che si depone ne attesta la produzione.

Si possono distinguere differenti specie che variano per la loro origine, per le proporzioni dei loro elementi, e per lo stato loro di dilatazione: vado ora a rammentarle, prendendo 100 pollici cubi di ciascuno, negligendone le differenze che possono provenire dalle variazioni di temperatura e di pressione.

1°. Il gas che si tragge distillando quattro parti d'acido solforico ed una d'alcool, e che i chimici olandesi hanno fatto conoscere (1): le proprietà ch'eglino vi hanno riconosciuto, lo han fatto denotare col nome di oleificante; il suo peso specifico, combinato coi prodotti della detonazione, fa vedere ch'esso contiene all'incirca grani 1,560 di carbonio, e 0,520 d'idrogeno. Si può riguardarlo come il gas idrogeno carburato che contiene le maggiori proporzioni dei suoi due elementi.

Se si spinge questo gas attraverso un tubo rovente, si fa nell'interno del tubo un deposito carbonoso, unito ad un po' d'olio nero, e passa nel recipiente un fumo carbonoso e nulla d'acido carbonico. Prova esso in questa operazione una picciolissima dilatazione nel suo volume, e la sua composizione risulta di 0,572 di carbonio e

(1) Journ. de phys. an II.

di 0,312 d'idrogeno; di modo che ha esso acquistata una grande leggerezza specifica, quantunque sia composto di proporzioni poco diverse in carbonio ed in idrogeno da quelle del precedente.

2° Il gas che proviene dall' alcool che si fa passare attraverso un tubo rovente: secondo i chimici olandesi che l' hanno descritto, il suo peso specifico è di 0,436, essendo 1000 quello dell' aria atmosferica; questa stessa sperienza fa vedere ch' esso dee contenere 0,780 di carbonio, e 0,260 d' idrogeno, il che corrisponde ancora al suo peso specifico.

3°. Il gas che si ottiene, allorchè si distilla un olio: questo gas differisce un poco, secondo l' epoca dell' operazione; quello che si svolge al principio ha un po' più d' idrogeno, ed un po' meno di carbonio di quello che si trae sulla fine. Il primo è composto di grani 1,144 di carbonio, e di 0,260 d' idrogeno, e quantunque il suo peso specifico non sia stato determinato, i grandi rapporti che ha esso col gas oleificante, mi fanno concludere ch' esso non contenga altri principj.

4°. Il gas che proviene dalla decomposizione dell' acqua per mezzo del carbone, il quale contiene grani, 0,260 di carbonio, e 0,208 d' idrogeno; il che poco s' allontana dal peso specifico determinato da Lavoisier e da Meusnier.

Si può ancora comprendere nelle specie di gas idrogeno carburato, dietro le sperienze di Cruickshank, quello che si ottiene dalla canfora e dalla distillazione delle sostanze animali.

282. Le principali differenze che distinguono il gas idrogeno ossicarburato dal precedente, sono le seguenti. Esso è molto meno combustibile; esige una quantità molto minore d'ossigeno: brucia con una fiamma turchina, quantunque questa proprietà non debba essere riguardata come costante e distintiva; dà colla combustione molto meno d'acqua, e talvolta non ne dà nemmeno d'apparente; ha ordinariamente un peso specifico maggiore: questo peraltro non è un carattere che possa servire a distinguerlo, come ha preteso Cruickshank, poichè il gas oleificante ha tanto peso specifico quanto questo ordinariamente ne ha, ed inoltre esso anche varia sotto questo rapporto.

L'acido muriatico ossigenato decompone l'uno e l'altro di questi gas, ma con alcune differenze però. Sembra per le sperienze di Cruicksank, che il gas idrogeno carburato, decomponendos lentamente per mezzo dell'azione dell'acido muriatico ossigenato, si convertai in parte in gas ossi-carburato; ma questo stesso gas può anche essere decomposto, dall'acido muriatico ossigenato, come lo provano le sperienze di Guyton e di Cruickshank. Nondimeno l'ultimo ha osser-

vato che la scintilla elettrica non può infiammare il miscuglio di gas muriatico ossigenato e di gas idrogeno ossi-carburato, come infiamma quello ove c' entra il gas idrogeno carburato; per la qual cosa indica egli un tal mezzo per distinguere questi due gas. Sembra dunque che l' acido muriatico ossigenato decomponga più facilmente il gas idrogeno carburato che l' ossi-carburato: ciò ch' è conforme all' idea che presenta la composizione dell' uno e dell' altro.

Il gas ossi-carburato si forma in differenti circostanze, delle quali fa d' uopo esaminare le principali, determinando quelle che cagionano la sua produzione, e quelle che al contrario danno origine ad altre combinazioni, affinchè si possa giugnere ad un principio generale che ci guidi nella spiegazione dei fenomeni che ne dipendono

1.° Se si fa detonare quattro misure del gas oleificante con tre misure di gas ossigeno, in vece di avere una condensazione di volume, si osserva al contrario una dilatazione. Le sette misure occupano il luogo di undici e si fa sull'eudiometro un deposito carbonoso: sottomettendo alla detonazione questo nuovo gas, con una proporzione bastante d'ossigeno, la sua analisi fa vedere ch'è composto, 1.° del carbonio che esisteva in una quantità corrispondente del gas primitivo, tranne la picciola porzione che ha formata il deposito carbonoso; 2.° del suo idrogeno, eccetto una picciolissima parte che ha

prodotto dell' acqua; 3.° dell' ossigeno impiegato nella prima detonazione, meno la picciola quantità ch' è entrata nella composizion dell' acqua.

L' idrogeno carburato prodotto colla distillazione d' un olio, e nel quale il carbonio era in proporzione molto maggiore, ha provato anche esso una dilatazione facendone detonare quattro parti con tre di gas ossigeno, ma si era formata un pò d' acqua col gas oleificante, ed era un poco d' acido carbonico quello che si è prodotto in tale occasione. L' analisi del gas dilatato fa vedere egualmente ch' è desso composto d' ossigeno, d' idrogeno e di carbonio: Cruickshank ha osservato prima di me questa dilatazione, ed ha descritto degli effetti poco differenti

Queste due sperienze provano dimostrativamente l' esistenza d' una specie di gas infiammabile che è composta d' ossigeno, di carbonio e d' idrogeno, e ch' è un vero idrogeno ossi-carburato: cosicchè l' esistenza di questa specie di gas non è più ipotetica.

In secondo luogo, si vede che questo gas può ricevere delle proporzioni differentissime dai tre suoi elementi, poichè l' analisi del primo gas dilatato offre una differenza considerabile con quella del secondo. Sotto questo rapporto adunque, tanto il gas idrogeno ossi-carburato, quanto il carburato, ricevono nelle loro composizioni delle proporzioni variabilissime d' idrogeno e di

Questa sperienza annuncia ancora che è proprio del gas ossigeno di accrescere le dimensioni della combinazione gasosa nella quale esso entra, a meno che non si voglia attribuire quest' effetto alla picciola diminuzione di carbonio; ma quelli che opposti sono alla mia opinione, accordano questa proprietà espansiva al carbonio, e ne spogliano il gas ossigeno, contro tutti gli indizj della proprietà che appartengono a queste sostanze, di cui l' aria ha naturalmente il maggior grado di fissezza, e l'altra molta disposizione allo stato elastico

Non debbo celare che si è pubblicato un risultato contrario all' esperienza che ho qui analizzata: *quando s' infiamma, vien detto l' idrogeno carbonato nell' eudiometro di Volta; se non havvi bastante ossigeno per la combustione totale, il carbone solo si brucia, l' idrogeno riprende l' elasticità, che la sua combinazione col carbone gli aveva fatto perdere, ed il volume dei gas è dilatato: rimane allora un miscuglio d' acido carbonico e d' idrogeno che brucia con fiamma turchina, come il gas carbonoso; ma che dopo la lavatura per mezzo della calce, diminuisce e lascia un residuo d' idrogeno puro* (1).

Io non offrirò la semplice garanzia delle sperienze di cui ho pubblicato le minute particolarità; ma Cruickshank ha osservato al par di me

(1) Journ. de l'Ecole Polystech. II. cahier.

che il gas dilatato che si ottiene col mezzo indicato, dava una quantità d' acido carbonico, corrispondente a quella del carbonio ch' esso conservava ancora in grande proporzione, quantunque non abbia tratto la conseguenza necessaria, che questo gas era analogo a quello che esso chiama *gas ossido di carbonio*.

In tutte le circostanze note, l' idrogeno è quello; specialmente quando si trova esso in proporzione considerabile, che è il primo a subire la combustione, a meno che non formi una combinazione tripla. Cruickshanck ha precipitato del carbone dal gas oleificante per mezzo del gas muriatico ossigenato il quale inoltre produce la combustione dell'idrogeno più facilmente di quella del carbonio. E in tal guisa che il gas idrogeno solfurato ed anche il fosfurato, abbandonano una parte del solfo e del fosforo, in una combustione incompleta, o mercè l' azione d' una quantità insufficiente d' acido muriatico ossigenato.

Gli autori della memoria che ho citata, rapportano anch' essi una sperienza il cui risultato è diametralmente opposto al primo, senza che si possa scorgere nelle circostanze una ragione di tale differenza. Hanno eglino fatto passare una quantità eguale di gas idrogeno e del loro gas carbonoso in un tubo di vetro rovente, e pretendono che l' ultimo abbia depositato il suo carbone sulle pareti del tubo: è certo che Teo-

doro di Saussure ha fatto vedere che in ciò eglino s' erano ingannati (1).

283. 2.° Allorchè si sottomette alla distillazione il carbone ordinario, non si svolge, nel principio, se non che un poco d' acido carbonico ed una picciola quantità d' acqua; dopo ciò si ottiene una gran quantità di gas infiammabile, le cui prime porzioni danno, per mezzo della detonazione col gas ossigeno, molto più d' acido carbonico di quelle porzioni che seguono, e che formano la maggior parte della totalità. Quest' ultimo gas non dà che un decimo del suo volume d' acido carbonico. Dai prodotti della sua detonazione si rileva ch' esso contiene su 100 pollici cubi (centimetri cubi 1983,584) gramma 0, 104 di carbonio, (grano 1,958) e 0, 208 d'idrogeno: (grani 3,916): ciò che non basta al suo peso specifico. Ecco dunque un gas nel quale conviene necessariamente supporre una proporzione d' ossigeno e d' idrogeno, propria a formare dell' acqua, affinchè i risultati della sua analisi corrispondano al suo peso specifico.

Io prendo qui dei numeri determinati dalle sperienze che ho replicate con diligenza, ma non pretendo però che i carboni non presentino qualche differenza rispetto a ciò, e che delle circostanze difficili da valutarsi non possano ancora farne variare i risultati.

Il carbon ordinario è indubitatamente un com-

(1) Journ. de phys. brum. an II.

posto di carbonio e d'idrogeno, poichè si può trarne quasi un quarto del suo peso da un gas infiammabile, nel quale l'idrogeno domina per le sue proprietà. Quest' idrogeno non puo provenire dall' acqua; poichè quand' havvi decomposizione d' acqua, si forma una quantità proporzionale d' acido carbonico: ora, nella distillazione del carbone, non si trae ch' una picciolissima quantità d'acido carbonico, che si svolge al principio dell' operazione; nè si potrebbe supporre che l' ossigeno dell' acqua decomposta venisse ritenuto nel carbone, giacchè, veduta la grande quantità d' idrogeno che domina nel gas che si è svolto, e la grande proporzione d' ossigeno ch' entra nella composizione dell' acqua, il carbone, che fosse stato esposto ad un gran fuoco, non dovrebbe essere che quasi ossigeno condensato, e dovrebbe avere almeno delle proprietà che sarebbono differentissime da quella del carbone ordinario, quando in vece non vi si trova che una differenza che naturalmente si spiega per mezzo d' una più picciola proporzione d' idrogeno. D' altronde noi abbiamo veduto che l' esistenza dell' idrogeno nel carbone fortemente calcinato può essere direttamente provata.

Il carbone non calcinato è quello al contrario che contiene una certa proporzione d' ossigeno ch' entra nella formazione dell' idrogeno ossi-carburato che si puo trarne, e mi sembra naturale d' attribuire all' affinità dell' ossigeno e dell' idro-

geno la causa della separazione dell' ultimo; di maniera che quando l' ossigeno si trova esaurito nel carbone, o che almeno più non trovasi che in picciolissima quantità, cessa allora il calore di svolgere il gas infiammabile, e si vede che rispetto a ciò i carboni debbono tra di loro differire.

Non si può decidere, nello stato attuale delle nostre cognizioni, se la picciola quantità d' acqua e d' acido carbonico che si svolgono al principio della distillazione, sieno una produzione novella o se esistevano nel carbone; perchè questo ha la proprietà di condensare una certa quantità di tutti i gas (273).

Cruickshank attribuisce al gas infiammabile, che si trae dal carbone, la metà circa del peso specifico dell' aria atmosferica: si vede dalla quantità dell' acido carbonico ch' egli ha tratto dalla sua combustione e che ascendeva a più di 40 parti sopra 100, che questo è quello che si ottiene al principio della distillazione del carbone che si è sottomesso all' esperienza. Laonde egli concluse che questo gas infiammabile è un gas idrogeno carburato; ma è facile d' assicurarsi che la quantità di carbonio indicata da quella dell' acido carbonico, e la proporzione d' idrogeno necessaria per saturare il gas ossigeno che egli ha impiegato, non sono sufficienti per procurare il peso specifico di questo gas, e ch' è forza cercare la metà all' incirca del suo peso in

qualche sostanza straniera la quale è necessariamente una proporzione d' ossigeno e d' idrogeno atta a formare dell' acqua: cosicchè risulta dalla stessa sua analisi che questo gas dev' essere collocato tra gl' idrogeni ossi-carburati.

Ecco adunque un altro gas infiammabile nel quale non credo che si possa non riconoscere l' esistenza dell' idrogeno e dell' ossigeno col carbonio.

284. 3.° Il gas idrogeno ossi-carburato viene prodotto allorchè si decompone l' acido carbonico ch' è ritenuto in una combinazione, esponendolo ad un vivo fuoco col carbone, anche fortemente calcinato, od allorchè si tratta nella stessa maniera un ossido metallico, un solfato, od una sostanza infine che non cede il suo ossigeno che ad un' alta temperatura.

Il carbonato di barite che resisterebbe all' azione del calore, si decompone allorchè s' espone al fuoco in un crogiuolo di carburo di ferro, come Hope l' aveva osservato. Pelletier ha prodotto questa decomposizione per mezzo del miscuglio d' un poco di carbone, e si è riconosciuto che in luogo d' acido carbonico, si svolgeva del gas idrogeno ossi-carburato.

Un carbonato trattato con un metallo ossidabilissimo, produce pure dell' idrogeno ossi-carburato.

L' acido carbonico che si tiene in contatto

col carbone rovente, si cangia parimente in gas idrogeno ossi-carburato.

Tali sono i principali fatti su cui si sono formate le due opinioni che è d' uopo discutere.

Si pretende che il gas infiammabile ch' io chiamo ossi-carburato, non differisca dall' acido carbonico che per una maggior proporzione di carbonio; io credo ch' esso riceva dell' idrogeno nella sua composizione; che a quest' elemento debba la sua leggerezza specifica, ch' è stata riconosciuta da Cruickshank, e da Clement e Desormes, per essere più grande anche di quella dell' aria atmosferica; che quest' idrogeno possa provenire dal carbone, che ne contiene anche quando è fortemente calcinato, non men che dall' acqua che alcune sostanze possono ritenere al più alto grado di calore, e spesso anche dall' uno e dall' altra.

Prima di discutere queste opinioni, rammenterò ch' un gran numero di fenomeni chimici possono ricevere due o più spiegazioni che sembrano soddisfare alle condizioni, e ch' allora non si può decidersi in favore d' alcuna, finattantochè non si giunga ad un fatto che ammettere non possa che una sola spiegazione, o che non possa conciliarsi che per mezzo di essa spiegazione, coi principj generali i quali appoggiandosi sulla comparazione d' un gran numero d' altri fenomeni analizzati con somma esattezza, non possono più essere contrastati.

Così, quando si esamina separatamente la dei composizione dell' acqua per mezzo di alcuni metalli, si può egualmente spiegare lo svolgimento del gas idrogeno per mezzo della supposizione che l' idrogeno esisteva nel metallo, e che l' acqua prende il suo luogo o che l' acqua prova una decomposizione. Questa doppia spiegazione si sostiene se si fa la riduzione dell' ossido per via del gas idrogeno; ma se osservar si voglia attentamente la fissazione dell' ossigeno in un ossido, come sarebbe quello di mercurio, e la sua riduzione, nella quale l' ossigeno l' abbandona, per l' effetto solo dell' elevazione di temperatura; se si paragonano gli elementi che si riuniscono nella formazione dell' acqua coi risultati che si ottengono dalla sua decomposizione; se si esamina nello stesso tempo la corrispondenza del gas idrogeno che si svolge nell' ossidazione d' un metallo per mezzo dell' acqua, e del peso che acquista l' ossido metallico, allora non resta più dubbio, e la scelta tra le due ipotesi è tosto fatta.

Lo stesso si può dire relativamente alla decomposizione degli ossidi metallici, dell' acido carbonico e delle altre sostanze le quali, decomponendosi, danno origine ad un gas infiammabile pel concorso dell' azione del carbone e del calore. Se non si fa attenzione che sui risultati materiali di questa decomposizione, si può sovente

spiegarli per mezzo d' una semplice combinazione d' una forte proporzione di carbonio, o per mezzo dell' introduzione dell' idrogeno nella combinazione del carbonio e dell' ossigeno. Ma se si applicano i principj che sono i più solidamente stabiliti, ai risultati che si ottengono nella prima supposizione, si trova una tale discordanza, che, a parer mio, la scelta in alcun modo non è più dubbiosa.

285. In tutte le sperienze, fuori d' una sola, colle quali Cruickshank ha decomposto per mezzo del gas ossigeno il gas di cui parliamo, affine di riconoscerne la composizione, egli ha ottenuto dell' acqua. Il medesimo Cruickshank determina anche la proporzione dell' idrogeno, rispetto a quella del carbonio, nel rapporto di 1 a 7. In questa guisa i suoi risultati sono perfettamente analoghi ai miei, eccettochè in una sola sperienza ch' io debbo spiegare. Riconosce egli inoltre che il carbone fortemente calcinato contiene dell' idrogeno. Non havvi dunque altra differenza tra la mia opinione e la sua, se non che quella che avendo egli in mira di distinguere la pretensione di Priestley, non ha creduto di dover far entrare nella spiegazione delle proprietà del gas, che ha scoperto, l' idrogeno ch' egli vi ammetteva, e che non ha tratto il nome del nuovo gas scoperto se non che dagli altri due suoi componenti. Io stesso fo pochissimo caso di questa differenza di nomenclatura.

Mi sembra che in quella sperienza in cui Cruickshank non ha ottenuto acqua facendo detonare il gas che ne proveniva (unica esperienza che poteva apportare della difficolta, poichè essa era le sola tra le sperienze della stessa specie, cioè a dire tra quelle in cui il gas somministra una gran quantità d'acido carbonico, che non lasciasse scorgere dell' acqua effettiva), mi sembra, dico, che l'acqua che si forma realmente, non sia apparente, a motivo ch' essa non si trova che in una quantità eguale a quella che può essere tenuta in dissoluzione nell' acido carbonico, e mi sembra in fine che questa opinione sia appoggiata a tutte quelle ragioni per mezzo delle quali io credo d'aver provato che il carbone fortemente calcinato, conteneva dell' idrogeno il quale produceva dell'acqua ch' era resa latente nell' acido carbonico.

Con questa sola modificazione, nell' opinione di Cruickshank, il gas che non dà sensibilmente porzione alcuna di acqua nella sua combustione, si trova assimilitato a tutti gli altri gas di questa specie, nei quali le sue stesse sperienze provano l'esistenza dell' idrogeno, e non si scorgono tra loro altre differenze che quelle che possono dipendere da una più picciola proporzione d'idrogeno.

286. Consideriamo ora quali sono le conseguenze della composizione del gas infiammabile,

allorchè se ne esclude intieramente l' idrogeno, e che si vuol rendere ragione della sua formazione è delle sue proprietà, per la sola differenza delle proporzioni del carbone e dell' ossigeno.

Dall' analisi di questo si conclude ch' esso è formato di 53 parti ponderali di carbonio e di 47 d' ossigeno, e in questa ipotesi bisogna riguardare il carbone come assolutamente spogliato d'idrogeno. Rimarchiamo in prima che il carbone è sommamente fisso, e per conseguenza ch'esso manifesta poca disposizione a prendere lo stato elastico.

Per evitare tutta l' influenza dell' idrogeno, si stabilisce che l' acido carbonico sia composto precisamente di 28 parti ponderali di carbonio e di 72 d'ossigeno; d'onde segue che 100 parti di gas ossigeno, combinandosi con 39 parti di carbonio, danno l' acido carbonico il cui peso specifico è quasi un terzo maggiore di quello del gas ossigeno; si stabilisce pure che in questo stato possa esso formare un' altra combinazione, nella quale le 100 parti d' ossigeno si trovano unite a 112 parti di carbone: che per conseguenza l' acido carbonico possa superare, per mezzo del calore, la resistenza che dee trovare nella fissezza ch' è propria di 73 parti di carbone. Il gas ossigeno che ha preso, cangiandosi in acido carbonico, un peso specifico proporzio-

nale alla quantità di carbonio che si è combinato con esso, acquista, combinandosi con quasi due volte altrettanta sostanza fissa, una leggerezza specifica ch' è non solamente maggiore di quella dell' acido carbonico, ma maggiore ancora di quella del gas ossigeno.

Così il carbonio si combina da prima col gas ossigeno, senza mutar sensibilmente le dimensioni di questo in quelle che gli son proprie, qualora non sia ritenuto nello stato solido dell' azion reciproca delle sue molecole: ne risulta un peso specifico molto maggiore, e fin qui vi si trova il carattere generale delle combinazioni; una quantità doppia di carbonio viene ad aggiugnersi a questa combinazione, e non solamente essa distrugge il primo effetto, vale a dire l'accrescimento del suo peso specifico, ma gli da una leggerezza specifica maggiore di quella del gas ossigeno.

Si è detto che il calorico poteva produrre questa dilatazione si contraria ad ogni giudizio che può venir somministrato da tutte le combinazioni conosciute. Esaminiamo dunque un tale effetto, sotto il rapporto dell'azion del calorico. Nella combinazione di 39 parti di carbonio con cento d'ossigeno, una gran quantità di calorico viene eliminata, e permette una condensazione più grande nelle parti del fluido gasoso; bisogna in seguito ch' esso eserciti un' azione tutta opposta alla prima, bisogna ch' esso dia lo stato gasoso

a 73 parti di carbonio, il quale resisti completamente all' azione sua allorchè è isolato, e che oltre a ciò esso eserciti una siffatta potenza sulla combinazione, da far si che le sue molecole sieno mantenute ad una distanza rispettiva più grande di quelle stesse del più leggero dei due elementi. Il primo risultato dell' azione irregolare che si attribuisce al calorico, sarebbe diametralmente opposto a quello ch' esso produrrebbe nel progresso della stessa combinazione, e ciò nella stessa condizione di temperatura. La forza che produce la combinazione, e che ognuno conviene che sia un' attrazione che tende a ravvicinare le parti che subiscono la combinazione, si troverebbe qui cangiata in ripulsione.

Le difficoltà che risultano dalla comparazione dei pesi, specifici diverrebbero ancora più calzanti se Desormes et Clement avessero stabilito, sopra esperienze esatte, il calcolo delle parti che compongono il gas idrogeno ossi-carburato; poichè 100 misure di quello che hanno impiegato, ne danno costantemente, nella sua combustione, da 96 a 100 misure, mentre essi dicono di non averne ottenuto che circa 80.

Dette difficoltà aumenterebbero ancora, se si prendessero in considerazione le dilatazioni che il gas idrogeno carburato può provare per mezzo dell' azione della scintilla elettrica. (*Nota XIX*).

287. 4.° Si osservano, nella combustione di-

fetta del carbone, degli effetti che corrispondono esattamente a quelli che ho qui discussi, secondo la proporzione d' ossigeno che può combinarsi col carbonio, e secondo le circostanze che possono far entrare l' idrogeno in questa combinazione, di maniera che gli uni servono, in forza della loro corrispondenza, a rischiarare la spiegazione degli altri.

Se bruciasi del carbone ordinario con una quantità sufficiente di gas ossigeno, si forma dell' acqua e dell' acido carbonico. Se il carbone è stato fortemente calcinato, non si scorge dell' acqua che nel principio della combustione, la quale disparisce, ed è disciolta dall' acido carbonico nel progresso dell' operazione: essa eccede di molto la quantità bastante per produrre i fenomeni igrometrici, e neppur questa vi può contribuire, poichè supponendo il gas ossigeno saturato d' umidità, il gas acido carbonico che ne risulta, e che eguaglia all' incirca il suo volume, non potrebbe abbandonare dell' acqua igrometrica se non quando fosse ridotto ad una temperatura inferiore a quella che aveva il gas ossigeno (173).

Allorchè la quantità di gas ossigeno non giugne che successivamente, come quando si fa esso passare sopra un carbone fortemente calcinato che si colloca in un tubo rovente, secondo l' esperienza di Hassenfratz, che ho citata, i fenomeni variano, secondo la temperatura; ma sempre

si scorge al principio dell' operazione una produzione d' acqua, malgrado l' elevazione di temperatura che dee farla poi disparire. Quest' acqua non può provenire dal carbone, poichè esso aveva prima provato un grado di calore incomparabilmente maggiore. Bisogna adunque ch' essa sia stata formata in forza della combinazione dell' ossigeno e della parte dell'idrogeno ch' era meno fortemente ritenuto dal carbone, il che forma un' evidente prova dell' esistenza dell' idrogeno nel carbone fortemente calcinato.

Dopo ciò, se la temperatura è poco elevata, si forma molto acido carbonico e poco gas idrogeno ossi-carburato. Si vede che il carbone, a quest' epoca dell' operazione, da più facilmente del carbonio; ma se il calore è più forte, si ottiene al contrario pochissimo acido carbonico e molto idrogeno ossi-carburato: come adunque la temperatura può essa sola cagionare una tale differenza? Mi sembra ch' essa sia un effetto naturale dell' azione con cui il calore deve aumentare la disposizione elastica dell' idrogeno, ch' è ritenuto dal carbone, e la cui esistenza non può venir più messa in dubbio: cosicchè pel concorso del calore e dell' affinità dell' ossigeno, l' idrogeno può abbandonare il carbonio, o entrare con esso in una combinazione gasosa. Se si ritrova troppo poco ossigeno per produrre dell' acqua e dell' acido carbonico, si produce princi-

palmente dell' idrogeno ossi-carburato; laonde si forma una combinazione ternaria in luogo di due combinazioni binarie.

La riduzione degli ossidi per mezzo del carbone, presenta dei fenomeni del tutto simili; poichè, come ha molto bene osservato Cruickshank, quelli tra questi ossidi che possono facilmente ridursi, e si riducono per conseguenza ad una temperatura poco elevata, formano molto acido carbonico: al contrario quelli che esigono un'alta temperatura, non danno che dell'idrogeno ossi-carburato, o pochissimo acido carbonico, ed allorchè i due gas sono prodotti in certe proporzioni, si trae la più gran quantità d' acido carbonico nel cominciamento dell' operazione, e sulla fine la proporzione dell' idrogeno ossi-carburato si accresce, come ha già fatto vedere Woodhouse.

L' acido carbonico può essere cangiato in gas idrogeno ossi-carburato o per l' azione del carbone, allorchè si tratta un carbonato col carbone, o facendo passare l' acido carbonico attraverso il carbone rovente. Prova esso un cangiamento simile, se viene messo in contatto ad un alto calore con un metallo che abbia la proprietà di decomporre l' acqua; ma con una differenza nel risultato. Nel primo caso, secondo l' osservazione di Clement e Desormes, esso acquista un volume più che doppio; ma se gli esperimentatori si sono serviti del ferro, sembra, per le sperienze di

Cruickshank, che non si faccia dilatazione alcuna. In una circostanza, l' idrogeno del carbone, o l' acqua ch' è contenuta nell' acido carbonico, sembrano concorrere alla produzione del gas idrogeno ossi-carburato; nell' altra, l' acqua che era ritenuta dal carbonato, contribuisce sola al cangaimento che si opera, cedendo il suo ossigeno al metallo, ed il suo idrogeno all' acido carbonico, che dà egualmente una parte del suo ossigeno al metallo.

Se si fa detonare, o dell' idrogeno carburato, o dell' idrogeno ossi-carburato con una proporzione sufficiente di gas ossigeno, si formano due combinazioni i cui elementi si trovano nello stato della maggiore condensazione, l' acqua cioè e l' acido carbonico che restano soli e separati in forza di quelle proprietà che appartengono allo stato ch' esse hanno acquistato; ma se non trovasi una quantità sufficiente d' ossigeno per produrre queste due combinazioni, l' affinità reciproca che esiste tra il carbonio, l' idrogeno e l' ossigeno li ritiene in una sola combinazione, nella quale l' ostacolo ch' essi oppongono reciprocamente impedisce loro di provare una contrazione così grande come nell' acqua e nell' acido carbonico.

283. Tale è il principio generale del quale possono dedursi i fenomeni variati che si sono osservati sulla decomposizione dell' acido carbo-

nico, dei solfati e degli ossidi per mezzo del carbone, e sulla formazione e decomposizione dell'idrogeno ossi-carburato. *In tutte le circostanze in cui si trova una proporzione troppo picciola d'ossigeno, per produrre, col carbonio e l'idrogeno, dell'acqua e dell'acido carbonico, si stabilisce una combinazione ternaria, ch'è dell'idrogeno ossi-carburato, il quale può variare nelle proporzioni dei suoi elementi, secondo le circostanze nelle quali esso si forma.*

Se l'acido carbonico, od un'altra sostanza ossigenata si trova formata, le stesse circostanze che avrebbero potuto dare origine immediatamente all'idrogeno ossi-carburato, lo producono per mezzo di queste combinazioni; ma esso si riduce in acido carbonico ed in acqua, allorchè può acquistare una proporzione sufficiente d'ossigeno.

Le condizioni necessarie alla formazione dell'idrogeno ossi-carburato, debbono sovente riscontrarsi nella combustione. In fatti, quando si pone al fuoco, del carbone in un fornello, e che la corrente dell'aria non è abbastanza considerabile, si svolge una gran quantità di gas che viene ad abbrucciarsi a contatto dell'aria atmosferica, e che dà una fiamma il cui colore è turchino prova ch'è desso del gas ossi-carburato. Questa fiamma turchina si mostra spesso ancora nella combustione del legno, allorch'essa non è viva. Infine, quando si dirige la corrente di un tubo ferrumi-

natorio sullo stoppino d'una lucerna o d'una candela, l'aria che si spinge comincia dal formare dell'idrogeno ossi-carburato, che brucia in appresso con fiamma turchina: e da ciò vengono gli effetti riduttivi che si ottengono immergendo il corpo che s'assoggetta all'esperienza, nella fiamma interiore, vale a dire nel gas ossi-carburato, e gli effetti contrarj d'ossidazione che produce la fiamma esteriore, per mezzo dell'alta temperatura, e del contatto libero dell'aria.

Il carbonio e l'idrogeno possono dunque formare due specie di combinazioni, l'una nella quale v'è il carbonio che domina e ch'è fisso, e l'altra nella quale domina l'idrogeno a cui il carbonio dee allora lo stato gasoso.

L'ossigeno può produrre una combinazione ternaria con questi due primi elementi. Esso si trova nel carbone, ma in picciola proporzione soltanto; può formare una combinazione gasosa, ed entrarvi in molto maggiore proporzione, formando così il gas idrogeno ossi-carburato: quantunque l'idrogeno possa non esservi che in picciola quantità, è desso nondimeno la causa la più efficace dello stato elastico del detto gas e della sua leggerezza specifica.

Io credo che la composizione di questo gas sia principalmente provata; 1,° perchè si può comporne un simile, combinando una certa proporzione d'ossigeno con un gas idrogeno car-

burato, e perchè quello che si ottiene esponendo a vivo fuoco il carbone è ancora di questa specie.

2.° Perchè il carbone il più fortemente calcinato, contiene dell'idrogeno, e non si trova alcun effetto di quest'elemento così energico, se non si ammette ch'esso sia passato nel gas idrogeno ossi-carburato, il quale si forma col suo mezzo.

3.° Perchè la leggerezza specifica del gas idrogeno ossi-carburato non può conciliarsi colla supposizione ch'esso non sia composto che di carbonio e d'ossigeno, e che esiga che l'ossigeno dopo d'aver sofferto una contrazione fino alla formazione dell'acido carbonico, segua in appresso un cammino talmente opposto, che la combinazione che risulterebbe da un'addizione molto più considerabile d'un elemento solido e pochissimo espansivo, diverrebbe specificamente più leggera di quello dei suoi elementi, che ha naturalmente una grande leggerezza ed una grande disposizione elastica, nel mentre che supponendosi il concorso dell'idrogeno, hassi tosto una spiegazione naturale di questa leggerezza.

Una tale supposizione è perciò contraria a tutto ciò che l'osservazione c'insegna sulle altre combinazioni gasose, nelle quali non se ne conosce alcuna che abbia acquistato meno peso specifico del più leggero dei suoi elementi. Essa poi distrugge dei principj generali che sono il

risultato di tutti i fatti chimici, poichè essa suppone che la combinazione non sia dovuta ad un' attrazione, ma ad una ripulsione: essendochè qui non si può sospettare una causa simile a quella che dilata il volume del ghiaccio, quantunque l' effetto costante del raffreddamento sia quello di produrre un ravvicinamento delle molecole. In questo caso, la disposizione che prendono le molecole solide puo distruggere in apparenza l'effetto della condensazione reale ch' esse provano.

Questa combinazione ternaria corrisponde a quella che compone, nello stato solido, la maggior parte delle sostanze vegetabili, le quali esposte al fuoco, prendono lo stato gasoso cangiando di proporzioni.

Essa è analoga ancora alla composizion dell' acido prussico, che risulta dalla combinazione dell' azoto, del carbonio e dell' idrogeno, e particolarmente è analoga a quella degli altri acidi ternarj che sono egualmente dovuti all' ossigeno all' idrogeno ed al carbonio.

Se ho ammesse differenti specie di gas carburati e di gas ossi-carburati, nol feci se non che per distinguere quelli che prodotti sono in circostanze simili, giacchè ciascuna di queste specie sembra poter essere composta di tutte le proporzioni intermediarie tra gli estremi, nei quali si trovano compresi i limiti di queste combinazioni.

CAPITOLO V.

Delle combinazioni del solfo e del fosforo coll' idrogeno e col carbonio, e delle combinazioni scambievoli di queste sostanze.

289. Lo zolfo ha, come lo ha pure il carbone, una disposizione a combinarsi coll' ossigeno e coll' idrogeno, e quantunque la sua affinità dominante sia per l' ossigeno, nondimeno quella ch' esso ha per l' idrogeno è ancora abbastanza potente perchè le combinazioni che forma con questo, diano origine a molti fenomeni, anche quando esse non agiscono che per un' affinità risultante.

Le combinazioni del solfo coll' idrogeno hanno un gran rapporto con quelle del carbonio e dell' idrogeno che abbiamo pocanzi esaminate, e ne hanno uno più grande ancora con quelle del fosforo; ma tutte queste basi possono combinarsi insieme.

Kirwan (1) ed i chimici olandesi (2) che hanno fatto molte sperienze interessanti sull' idro-

(1) Trans. philos. 1785.
(2) Journ. de phys. tom, XL.

geno solfurato, non hanno potuto formare il gas idrogeno solfurato, nè fondendo il solfo in un vaso ripieno di gas idrogeno, nè facendo passare questo in un tubo che conteneva del solfo liquefatto, nondimeno Gengembre è prevenuto a produrre del gas idrogeno fosfurato che ha molta analogia con questo, dirigendo il fuoco d'una lente sul fosforo collocato nel gas idrogeno. Ciò sembra indicare che dirigendo in si fatta guisa il calore su queste sostanze, si possono ottenere degli effetti differenti, come si osserva nella riduzione degli ossidi metallici per mezzo del gas idrogeno (*Nota XVIII*) : ma, secondo i chimici olandesi, il gas idrogeno carburato può produrre l' idrogeno solfurato. Sembra che nella loro sperienza il carbone sia stato abbandonato dall' idrogeno, poichè il solfo ha preso un color nero; nulladimeno essa dovrebbe essere ripetuta con diligenza per determinare la natura del gas che si forma, poichè non è probabile che questo sia solo idrogeno solfurato, mentre le proprietà del carbone manifestano ch' esso ha un' affinità molto più forte coll' idrogeno di quello che abbia lo zolfo: ma questo può essere un gas di cui s' ignori tuttavia la composizione.

L' idrogeno solforato si forma in molte altre circostanze. Nelle une, l' idrogeno che si trova condensato, è forzato dal calore a prendere lo stato elastico, nel tempo stesso che il solfo; lo

prende nelle altre, un' affinità che tende a togliere all' idrogeno la sostanza colla quale esso era combinato, concorre con quella del solfo.

Col primo mezzo, esso si forma, esponendo al fuoco, dello zolfo col carbone, lo zucchero; l' olio ed altre sostanze che contengono dell' idrogeno che si combina immediatamente con esso.

Col secondo mezzo, si produce l' idrogeno solfurato, decomponendo l' acqua per via dell' azion d' un acido sopra un solfuro metallico: si ottiene esso ancora esponendo al fuoco gli idrosolfuri ed i solfuri idrogenati nei quali esso si era da prima formato colla decomposizione dell' acqua, o decomponendoli per via d' un acido che non cede facilmente il suo ossigeno, come lo fa l' acido nitrico concentrato il quale decompone lo stesso idrogeno solfurato, in vece di sprigionarlo.

Noi dobbiamo a Gengembre, non solamente la cognizione della composizione dell' idrogeno solfurato, e quella dell'idrogeno fosfurato ch'egli ha scoperto (1), ma altresì la spiegazione esatta della sua formazione, allorchè è dovuta alla decomposizione dell' acqua. Egli ha fatto vedere che mentre l' idrogeno formava una combinazione

(1) Mém. des Savants étrangers, tom. X. Una seconda memoria è inedita.

gasosa col solfo o col fosforo, si produceva una quantità corrispondente d'acido solforico o fosforico che entra in combinazione con una parte della base alcalina. Quest'è il mezzo con cui si formano i solfuri idrogenati che noi esamineremo in appresso.

Havvi dunque questa differenza tra lo svolgimento dell'idrogeno solfurato per mezzo d'un solfuro metallico, o per mezzo della decomposizione d'un idro solfuro, o d'un solfuro idrogenato, che nel primo caso, l'idrogeno solfurato si svolge a misura che viene prodotto, e che nel secondo, esisteva già formato e tenuto in combinazione prima di prendere lo stato elastico.

Il gas idrogeno solfurato ha un peso specifico, che sia a quello dell'aria, secondo Kirwan, come 10,000 a 9,038. Thenard ha trovato ch'esso conteneva, su 100 parti, di solfo 70,857; d'idrogeno 29,143 (1): ma tali valutazioni suppongono che questo gas riceva sempre la stessa composizione.

290. L'idrogeno solfurato rende rossa la tintura di tornasole, si combina con le basi alcaline, e forma con esse gl'idro-solfuri, alcuni de' quali possono cristallizzare. Io non ho fatto

(1) Ann. de Chim. tom. XXXII.

conoscere (1) che la cristallizzazione dell'idro-solfuro di barite; Vauquelin (2) ha descritto quella dell' idro-solfuro di soda, e vi è apparenza che se ne possano osservare degli altri. L' idrogeno solforato possede dunque le proprietà degli acidi: ignoro nondimeno se abbia esso una potenza abbastanza energica per produrre lo stato neutro colle basi alcaline.

Il gas acido solforoso, combinato coll' acqua, non è punto alterato dal contatto del gas ossigeno o da quello dell' aria atmosferica; solamente si discioglie in questi ultimi, in ragione della loro quantità comparativa. Il gas idrogeno solforato non è egualmente decomposto dal gas ossigeno, che non fa che discioglierlo e dividerlo coll' acqua, come si è veduto per l' acido solforoso.

Non accade lo stesso allorchè questo gas è combinato in un idro-solfuro; allora non oppone più al gas ossigeno la resistenza della sua elasticità, e nello stato di condensazione in cui si trova, agisce sul detto gas ossigeno con una maggior massa, come avviene all' ossigeno nell' acido nitrico, e nell' acido muriatico ossigenato. L' azion della sua base si unisce a quella della base del gas ossigeno, come nei solfiti, e quindi

(1) Ann. de Chim. tom. XXV.
(2) Ibid. tom. XXII.

esso si cangia in acido solforoso; ma siccome l'idrogeno si combina molto più facilmente coll' ossigeno che collo solfo, così havvi in questa prima alterazione una differenza nella maniera con cui i solfiti passano allo stato di solfati: egli è per mezzo dell'idrogeno che la decomposizione comincia, e l'idro-solfuro che da prima era scolorato, prende una tinta gialla e diventa un solfuro idrogenato. Se l'idro-solfuro è stato preparato con molta diligenza, esso non depone punto di solfo, allorchè si decompone per mezzo d'un acido, e soltanto si esala dell'idrogeno solfurato, ma tostochè è divenuto giallo pel contatto dell' aria, e che ha cominciato a prendere il carattere d'un solfuro idrogenato, il liquido è intorbidato per mezzo d'un acido indecomponibile e si forma un deposito di solfo: il che prova che realmente una porzione dell'idrogeno che teneva il solfo in dissoluzione è entrata in combinazione coll'ossigeno, innanzi che si formasse dell'acido solforoso.

Allorchè si lascia esposto all'aria qualche tempo un idro-solfuro o un solfuro idrogenato molto allungato in acqua, un acido non decomponibile ne fa ancora esalare dei vapori d'acido solforoso, e l'esperienza prova, che non si è punto formato d'acido solforico. Ciò dipende da quella stessa causa che fa che il solfo ad una temperatura poco elevata non produca che dell'acido solforoso e

mente d'acido solforico. Questo limite dell'azione dello solfo dee comprendere tutte le circostanze in cui esso non entra in combinazione coll' ossigeno che con poca energia.

Se l' ossigeno passa da una combinazione nella quale si trovava molto concentrato, di modo che non debba esso provare una nuova condensazione per formare l' acido solforico, ovvero che possa agire con molta massa, fa esso immediatamente passare lo zolfo allo stato d' acido solforico: così quando si acidifica il solfo per mezzo dell' acido nitrico, l' acido solforico si forma immediatamente. Allorchè esso si decompone per mezzo d' un nitrato, vien prodotto parimente dell' acido solforico: e per questa ragione e pel calorico che si sprigiona si produce un' alta temperatura.

Si è veduto che l' ossigeno dell' atmosfera cominciava dal combinarsi coll' idrogeno d' un idro-solfuro; questa combinazione è egualmente molto più pronta e più facile, allorchè l'ossigeno è anch' esso in uno stato di condensazione: può allora decomporre l' idrogeno solforato, senza che questo sia condensato. Da cio viene che l' acido solforoso decompone l' idrogeno solforato: il solfo dell' acido solforoso e quello dell' idrogeno solforato si precipitano in questa decomposizione; nondimeno l' azione dell' acqua che tiene i due gas in dissoluzione, impedisce che questa decomposizione reciproca non sia completa. L' a-

cido nitrico ed il gas nitroso decompongono, per la stessa ragione, l' idrogeno solfurato. L' acido muriatico ossigenato rende sensibile la formazione successiva dell' acqua e dell' acido solforico per mezzo della combinazione dell' idrogeno e del zolfo; poichè, versato in picciola quantità sopra un acqua d' idrogeno solfurato, o di solfuro idrogenato, ne precipita da prima del solfo: ma allorchè s' impiega in quantità bastante, converte immediatamente tutto l' idrogeno solfurato in acqua ed in acido solforico.

L' azione dell' acido solforoso sull' idrogeno solforato presenta, nella decomposizione d' un idro-solfuro o d' un solfuro idrogenato una circostanza che merita d' essere considerata. Quando si è lasciato qualche tempo esposto all' aria una di dette combinazioni, un acido la intorbida tosto: ma non si svolgono che dopo alcuni momenti dei vapori d' acido solforoso: ciò ha luogo perchè finattanto che esiste dell' idrogeno solfurato, l' acido solforoso che si mette in libertà e che si trova in contatto con esso, lo decompone, e si distrugge da se stesso; di maniera che non si esala che quello che rimane soprabbondante.

L' idrogeno solfurato acquista dunque, allorchè si combina con una base alcalina, la proprietà di assoggettare il gas ossigeno, ma esso passa prima per lo stato d' acido solforoso: se l' ossigeno poi è anch' esso condensato, forma immediatamente dell' acido solforico.

Non si conosce ancora alcuna combinazione tra lo zolfo ed il carbone. Allorchè si tratta il zolfo col carbone anche fortemente calcinato, esso gli toglie una porzione del suo idrogeno, e forma dell' idrogeno solfurato. *Lampadius* (1) ha ottenuto, distillando ad un gran fuoco del solfo co carbone, *un liquido avente l' odore del gas idrogeno solfurato, infiammabilissimo, più pesante dell' acqua, e che conserva ancora sotto l' acqua il suo stato liquido a 12-0 del termometro di Deluc. Una esposizione di alcuni minuti dell' aria libera basterà per convertire questo liquido in vero solfo.*

Questa descrizione indica chiaramente il solfo idrogenato; nondimeno Clement e Desormes hanno formato una combinazione che sembra aver molto rapporto colla precedente, ma che, tenendosi alla loro descrizione, non sarebbe però un solfo idrogenato. Sembra contener essa del carbone nella sua composizione, e quantunque ella sia sommamente volatile ed infiammabile, ricusano eglino di riconoscervi l' esistenza dell' idrogeno. Una siffatta sostanza esige nuove sperienze.

291. Il fosforo non sembra combinarsi col gas idrogeno ad una temperatura bassa, o piuttosto non può esso entrare in combinazione in proporzione bastantemente grande per determinare

(1) Journ. de Pharmacie, n.° 8.

una combustione al semplice contatto del gas ossigeno; ma ad una temperatura più elevata, se ne discioglie una maggior quantità: con tutto ciò questa dissoluzione non si fa che in una maniera variabile. Non si è cercato di produrre l' idrogeno fosforato per mezzo del carbone e degli oli; ma Fourcroy dice che si decompone l' ammoniaca ad un' alta temperatura, facendo passar il gas sul fosforo in un tubo rovente di porcellana (1), e che cosi si ottiene un miscuglio d' idrogeno e di azoto fosfurato. Da un altro canto, Pelletier riferisce che avendo fatto passare dell' ammoniaca nel fosforo fuso, non si è fatta decomposizione, ma si è formato una combinazione d' ammoniaca e di fosforo (2): è probabile ch' egli abbia preso per una combinazione ammoniacale le due sostanze gasose osservate da Fourcroy; ma sarebbe possibile che questi due gas formassero una combinazione ternaria e particolare.

Il gas idrogeno fosforato si forma in forza dell' azione che gli alcali esercitano sul fosforo non men che in forza della decomposizione dell' acqua che questo opera, e ciò in ragione del fosfato che si forma nello stesso tempo. Gengembre attribuisce al gas idrogeno fosfurato un

(1) Syst. des Conn. Chim. t. II, p. 237.
(2) Mém. de Pelletier, tom. I.

peso specifico, all' incirca doppio di quello del gas ossigeno; ma questo gas, nella sua composizione, è ancora meno costante dell' idrogeno solfurato.

Aveva già egli osservato che questo gas era in parte solubile nell' acqua; Kirwan aveva fatto a stessa osservazione (1). Io poi aveva concluso dalle mie proprie sperienze (2), che se ne discioglieva un decimo del suo volume, tanto lasciandolo riposare sull'acqua, quanto affrettando il suo assorbimento per mezzo dell' agitazione, e che mentre questa dissoluzione si operava, si precipitava del fosforo, e che il rimanente del gas aveva perduto la proprietà d' infiammarli alla temperatura dell' atmosfera. Ma Raimond (3) pretende ch'esso si disciolga in totalità nell'acqua ch' è stata privata d' aria, e che abbisogni un po' più di quatro parti d' acqua per discioglierne una; che questa dissoluzione si decomponga pel contatto dell' aria, lasciando precipitare un po' di fosforo, il quale senza dubbio è un po' ossidato; ma ch' essa si conserva senza alterazione allorchè non prova l' azione dell' aria.

Gengembre aveva osservato che il gas idrogeno fosfurato non era infiammabile che in par-

(1) Trans. philos. 1785.

(2) Ann. de Chim. tom. XXV.

(2) Ibid. tom. XXXV.

te, al semplice contatto dell' aria, allorchè si formava senza il soccorso del calore; Kirwan aveva ancora osservato che il gas idrogeno solfurato non era solubile nell' acqua che in parte, e che differiva intorno a ciò, secondo il metodo, e specialmente secondo la temperatura che s' impiegava. Chaptal, il figlio, ha verificato l' influenza del calore sulle proprietà dell' uno e dell' altro gas, al momento della loro produzione; ha conosciuto colla sperienza che trattando il fosforo con una soluzione alcalina, si otteneva, ad un grado di calore sufficientemente forte, del gas idrogeno fosfurato ch' era infiammabile ad una bassa temperatura; che con meno calore il gas che si otteneva non era infiammabile se non che ad una temperatura molto più elevata, e che si poteva far succedere ogni qualvolta si voleva or l' una or l' altra specie, facendo variare il grado di calore. Egli ha inoltre osservato che il gas idrogeno solfurato che si ottiene ad un temperatura poco elevata, non era solubile che in picciola parte nell' acqua, ma che ottenuto per mezzo d' una temperatura più alta, esso si discioglieva in molto maggior quantità: di maniera che una proporzione molto maggiore di solfo dà all' idrogeno solfurato maggior solubilità nell' acqua e che per la stessa ragione l' idrogeno fosfurato diventa più infiammabile, e probabilmente più solubile nell' acqua.

Il solfo non sembra atto a decomporre l' acqua neppure ad un' alta temperatura, qualora ciò non accadesse pel concorso di altre affinità. Il fosforo collocato nell' acqua, ad una bassa temperatura, la decompone; ma questa decomposizione non ha luogo che per mezzo della doppia combinazione che si forma. Da una parte l' acqua si carica d' idrogeno fosfurato, e possiede allora tutte le proprietà di quella che si è impregnata di questo gas; dall' altra, il fosforo si combina coll' ossigeno dell' acqua, d' onde viene che la sua superficie imbianca, ed allorchè l'acqua è saturata ad un certo punto d' idrogeno fosfurato, la decomposizione s' arresta; ma l' ossidazione può fare maggiori progressi per mezzo del concorso della luce.

292. Il solfo ed il fosforo si combinano insieme in proporzioni differenti, come lo ha fatto vedere Pelletier. Un carattere di queste combinazioni si è quello di esser esse più disposte alla liquidità di quello siano le sostanze componenti. Il composto ch' è formato di parti eguali delle due sostanze, rimane liquido fino al 4° grado del termometro di Reaumur (1); di maniera che l' azion scambievole delle due sostanze è più efficace per la diminuzione della forza di coesione ch' è loro propria, di quello

(1) Mém. de Pelletier, tom. I.

che per la condensazione ch' essa medesima dee prendere (206).

Quando si forma senz' acqua la combinazione dello solfo e del fosforo, questa combinazione si gonfia allorchè gettata viene nell' acqua, e si svolgono delle bolle che sono luminose nell'oscurità, e che spesso anche s' infiammano spontaneamente con esplosione nell' aria.

Da questa facile combustibilità, si vede che ciò che si è formato è del gas idrogeno fosfurato, e che per conseguenza il fosforo ha decomposto l' acqua. Il solfo, procurandogli tale liquidità, ne favorisce l' azione, siccome fanno tutti i dissolventi che distruggono gli effetti della solidità. Mentre in questa circostanza una porzione di fosforo forma l' idrogeno fosfurato, un' altra, coll' ossigeno dell' acqua, deve ossidarsi o divenir acida.

Se la combinazion del solfo e del carbone è ancora dubbiosa, non è lo stesso di quella del carbone col fosforo. Questo, come Proust (1) ha fatto vedere, dà col carbone una combinazione di color rosso, e dalla quale il fosforo non può essere scacciato che in forza d' un calore che arroventi il fondo del vaso nel quale essa è contenuta. Un' eguale combinazione, ch'è infusibile nell' acqua calda, è quella che rimane

(1) Ann. de Chim. tom. XXXV.

rimane nella pelle di camolcio, attraverso alla quale si spreme il fosforo per purificarlo. La polvere nera, che alcuni chimici hanno separato dal fosforo, contiene probabilmente una maggior proporzione di carbone. Io stesso ho sperimentato che distillandosi due volte successivamente del fosforo ch' era trasparente, esso ha lasciato di questa polvere nella storta; ma in maggior quantità nella prima operazione che nella seconda.

Mussin Puschkin ha osservato che facendosi bollire il fosforo assai ben purificato col carbonato acidulo di potassa, od anche coi muriati terrosi e metallici, ed i nitro-muriati dei metalli, si separava sempre una sostanza carbonosa (1).

293. Abbiamo veduto che il fosforo formava, col gas idrogeno, una combinazione ch' era infiammabile ad una temperatura bassa, allorchè si trovava in proporzione sufficientemente considerabile. Esso si combina ancora coll' azoto; ma quantunque il fosforo non sembri entrare che in picciola proporzione nell' azoto fosfurato, questo è infiammabile ad una temperatura bassa; o almeno non si conosce quella in cui cesserebbe di esserlo (2). Questa proprietà dipende dalla debolezza stessa dell' azion dell' azoto che basta per disciogliere il fosforo e dargli lo stato ga-

(1) Ann. de Chim., tom. XXIII.

(2) Journ. de l'Ecole Polyt. 3 cahier.

soso, ma che non basta però per garantirlo dall' azione dell' ossigeno. L' azoto fosfurato da di giorno dei vapori bianchi che dovuti sono alla combustione e che sono luminosi nell' oscurità, tosto che abbia esso il contatto della più picciola porzione d' ossigeno, tanto in istato libero, quanto anche nello stato di dissoluzione: per questa ragione, esso è egualmente luminoso anche quando si agiti coll' acqua bollita o distillata. Il fosforo accresce le dimensioni dell' azoto nel quale si discioglie. Ho calcolato questa dilatazione a $1/4$ circa del volume del gas azoto (252).

Il fosforo si comporta altrimenti col gas ossigeno, appunto perchè ha per esso una più forte affinità. Esso fosforo non vi si discioglie ad una temperatura bassa, ma ne assorbe, nel modo stesso che fa l' acido solforico, il quale in vece di disciogliersi nell' aria umida, malgrado la sua tensione, ne attrae l' umidità (246). Questa ossidazione si fa non solamente a spese dell' ossigeno col quale è in contatto, o che è in dissoluzione nell' acqua, ma per la decomposizione ancora dell' acqua, come di sopra si è osservato, se l' ossigeno meno fortemente combinato non basta all' azione del fosforo. Si forma egualmente di quest' ossido di fosforo, quando la combustione di questo non è completa, ed allora l' ossido è rosso: rimane frequentemente di quest' ossido rosso allorchè ha luogo la combustione del fos-

foro. S' ignora qual proporzione d' ossigeno possa prendere il fosforo in tale stato, e qual differenza rispetto a ciò vi possa essere tra il fosforo il più ossidato e l' acido solforoso. Pare dalle osservazioni che vi sia una picciola differenza di composizione tra essi.

Allorchè la temperatura s' approssima al 20.° grado del termometro di Reaumur, il gas ossigeno diventa luminoso, il fosforo si brucia, e l' acido fosforoso si forma; in fine quando la temperatura è inalzata a 30 gradi circa, l' abbruciamento diventa molto più vivo, la combustione si fa più completamente, e l' acido s' approssima molto più allo stato di saturazione, relativamente all' ossigeno.

Nell' aria atmosfesica, la combinazione comincia ad una temperatura più bassa che nel gas ossigeno, perchè l' azoto discioglie una parte del fosforo che allora si abbrucia immediatamente; il calore che ne risulta inalza a poco a poco la temperatura, e con ciò la combustione immediata succede alla prima. Per evitare appunto questa seconda combustione, e per convertire tranquillamente il fosforo in acido fosforoso, Sage, e specialmente Pelletier, hanno immaginato degli apparati nei quali l'accesso dell'aria essendo reso difficile, la sua azione sul fosforo diviso, non può essere abbastanza viva per inalzare la temperatura al grado necessario all' infiammazione diretta; di modo che essa doveva operarsi per mezzo dell' azoto.

Da ciò deriva quella proprietà particolare del fosforo, di esser cioè più facilmente atto alla combustione nell' aria atmosferica che nel gas ossigeno, ed è a questa combustione indiretta che sono dovuti i vapori bianchi che precedono l' abbruciamento del fosforo che si mette nell' aria atmosferica.

294. Quando il gas idrogeno fosfurato s' infiamma, la combustione comincia dal fosforo che oppone poca resistenza colla sua elasticità, allorchè sia in proporzione bastantemente grande, quantunque l' idrogeno mostri una superiorità di affinità non solamente per lo stato di saturazione che produce, ma anche per gli accidenti della combustione; poichè se non si trovasse abbastanza ossigeno per produrre l' acido e l' acqua, l'acqua si formerebbe di preferenza, ed una porzion di fosforo ne verria precipitata. E però probabile che il detto fosforo sia allora nello stato di ossido. Il fosforo viene ancora precipitato, allorchè si decompone l' acqua d' idrogeno fosfurato per mezzo d' una quantità insufficiente d' acido muriatico ossigenato.

Le proprietà dell' idrogeno solfurato è dell' idrogeno fosfurato, provano che il solfo ed il fosforo hanno molta analogia col carbonio; nulladimeno sembrano avere essi però un' affinità molto meno forte per l' idrogeno, poichè possono esserne facilmente separati, mentre il carbone

isolato ne ritiene sempre in combinazione, e l' idrogeno ne lascia facilmente precipitare una parte nella combustione: effetto che non si osserva coll' idrogeno carburato, a meno che il carbonio non vi sia in gran proporzione, ed anche in questo caso, ne ritiene una porzione precipitandosi (281).

Pare che a questa maggiore sua affinità debba il carbone la proprietà di formare un gas composto di tre elementi, e di entrare nelle sostanze vegetabili ed animali, composte in gran parte di proporzioni differenti delle tre medesime sostanze. Con tutto ciò non bisogna ammettere come deciso che non si formi ancora in alcune circostanze degl' idrogeni ossi-solfurati ed ossifosfurati. Gengembre riferisce anzi che quando si abbruccia successivamente il gas idrogeno fosfurato, le ultime porzioni danno una fiamma verde che sembra manifestare una composizione differente.

295. La maggiore affinità del fosforo per l'ossigeno, che verrà in particolar modo stabilita nel capitolo seguente, spiega le differenze che distinguono le proprietà dei gas idrogeni fosfurati e solfurati come combustibili; ma essi hanno un altro carattere distintivo, l' idrogeno solfurato si combina cogli alcali, come gli acidi stessi, dà origine agl' idro-solfuri, ed allorchè si forma per mezzo dell' azion dell' acqua sopra i solfuri

rimane esso in combinazione e produce i solfuri idrogenati.

L' idrogeno fosfurato al contrario, ha così poca azione sugli alcali, che l' elasticità che gli è propria, basta per impedire ch' esso non formi una combinazione con essi: da ciò viene che non si hanno degl' idro-fosfuri e dei fosfuri idrogenati analoghi agl' idro-solfuri ed ai solfuri idrogenati: ma il gas si sprigiona a misura che l'idrogeno fosfurato è prodotto.

Si trova la ragione di questa differenza nelle proprietà stesse del solfo e del fosforo. Il solfo ha una forte affinità per gli alcali, e potrebbe, secondo l'osservazione di Kirwan, essere assimilato agli acidi, se non fosse naturalmente nello stato concreto; il fosforo, al contrario, non ha che poca azione sugli alcali, e non si è conosciuto finora che la combinazione ch' esso forma colla calce, la quale è debolissima, mentre è ancora dubbiosa quella coll' ammoniaca. E' dunque naturale che si trovino nell' idrogeno solfurato, e nell'idrogeno fosfurato, che dovuti sono ad un' affinità che non ha una grande energia, delle proprietà derivate da un elemento che vi apporta le sue proprie disposizioni. La base che ha più d' infiammabilità ne dà di più al gas ch' essa compone, e quella che ha una maggior disposizione all'acidità, ne comunica di più al gas che n' è derivato. L' una e l' altra possono pro-

durre dei composti molto più variabili per le loro proporzioni, di quelli ch' esse formano coll' ossigeno perchè la loro affinità per l' idrogeno essendo molto più debole, la loro combinazione con l' ultimo non produce una condensazione che possa mettere un intervallo tra le proporzioni che possono riunirsi. Queste combinazioni conservano la loro affinità dominanté per l' ossigeno che le decompone direttamente, o nell' atto ch' esso abbandona un' altra sostanza. Allora le affinità elementari rimpiazzano l' affinita risultante dei composti; la base s' acidifica e l' idrogeno produce dell' acqua.

NOTE

DELLA PRIMA SEZIONE

NOTA XVIII.

Priestley descrive (1) molte sperienze ch' egli ha fatte sulla riduzione dell' ossido di ferro, esposto in un vaso ripieno di gas idrogeno al fuoco d' un vetro ardente. Kirwan trasse da dette sperienze un' obbiezione contro la teoria antiflogistica. Fourcroy, con cui io concorreva nell' opinione, rispose (2): „ che l' idrogeno non toglieva agli ossidi di ferro che la quantità d' ossigeno ch' essi contenevano al di là della loro ossidazione in nero, perchè questa quantità ha più affinità coll' idrogeno che col ferro; ma quando la riduzione è giunta a questo punto, essa s' arresta. L' ultima porzione d' ossigeno che contiene il ferro vi è più aderente, perchè essa non tende ad unirsi all' idrogeno. „

(1) Expér. et obser. sur diff. branches de la Phys., tom. IV, sect. III.

(2) Essaì sur le Phlogist., p. 252.

Queste osservazioni che sono giustissime per il termine dell' azion del ferro sull' acqua, suppongono che Priestley avesse sottomesso all' esperienza del ferro ossidatissimo, e che questo ferro non fosse ricondotto che allo stato d'ossido nero, ma, primieramente, il ferro ossidato da prima per mezzo della combustione nel gas ossigeno non aveva acquistato, secondo l' osservazione di Priestley, chè un aumento di circa un terzo del suo peso ed era simile alle scorie nere delle fucine, esso dunque differiva poco rispetto allo stato di ossidazione; da quello che noi chiamiamo ossido nero, come si ottiene per mezzo della decomposizione dell' acqua; 2° Priestley dice positivamente che dopo l' azione del gas idrogeno, l' ossido era diventato del ferro perfetto: ora, non avrebbe egli potuto ingannarsi fino a questo segno, se il metallo non avesse fatto che passare da un termine più ossidato a quello che costituisce l' ossido nero, e le particolarità delle sue sperienze fanno ben vedere che se la riduzione non è stata perfettamente completa, essa almeno ha dovuto essere molto più avanzata di quello che noi l' abbiamo supposto, di modo che il risultato di quest' azione dell' idrogeno, non dev' essere confuso con quello ch' è dovuto alla decomposizione dell' acqua.

NOTA XIX.

Io m' era servito, nelle mie osservazioni sopra il carbone ed i gas idrogeni carbonati (1), della produzione d' un gas infiammabile che si ottiene scagliando la scintilla elettrica nell' acido carbonico, come hanno fatto Priestley e Van-Marum. Aveva adottato senza restrizione la spiegazione che Monge ne aveva data, attribuendo unicamente questa produzione alla decomposizione dell' acqua; di maniera che io aveva preso con lui questo gas infiammabile per gas idrogeno, ed aveva concluso che la diminuzione di volume che prova l' acido carbonico era dovuta alla privazione dell' acqua.

Avrei dovuto considerare che l' acido carbonico doveva subire in questa circostanza lo stesso effetto che quando s' espone ad un alto calore in contatto con un metallo che può ossidarsi; ma io mi sono lasciato imporre dalla quantità d' ossigeno che questo gas pareva che avesse assorbito nella sua combustione, e che corrispondeva a quella che consuma il gas idrogeno, la quale è molto più considerabile di quella che esige l' idrogeno ossi-carburato.

Teodoro di Saussure ha esaminato con più diligenza i risultati dell' azione della scintilla elettrica sull' acido carbonico (2); gli ha fatto vedere che il gas infiammabile che si traeva, era della stessa specie di

(1) Mém. de l'Inst. tom. IV.
(2) Journal de Phys. tom. LIV.

quello ch' egli chiama gas carboroso, e che l' acido carbonico che resisteva alla decomposizione, non si dilatava allorchè si metteva in contatto con l' acqua. Quest' è il punto in cui, secondo me, debbono arrestarsi le conclusioni.

I risultati di questa sperienza sono del numero di quelli che possono ricevere una doppia spiegazione, e che perciò non sono propri a rischiarare l' oggetto della discussione.

Nulladimeno dei fatti analoghi provano che la scintilla elettrica ha la proprietà di decomporre l' acqua, il cui ossigeno ed idrogeno entrano per ciò in altre combinazioni.

Austin espose all' azione della scintilla elettrica(1) il gas che si trae dalla distillazione dell' acetato di potassa. Quest' è un gas idrogeno carburato, o almeno non si può dubitare ch' esso molto non se ne approssimi, volendosi giudicare dalla grande proporzione di ossigeno, ch' esso esige per abbrucciarsi. Egli osservò che questo gas acquistava per tal via un volume anche più che doppio del primitivo, e pretese che dopo ciò esso esigesse una maggior quantità ancora d' ossigeno per abbrucciarsi, e che desse nondimeno meno acido carbonico, da cui concluse che il carbone era decomposto per l' azione del fluido elettrico,

Henry ha confermato la grande dilatazione ch' è prodotta dall' elasticità; ma egli ha fatto vedere, per via di esperienze eseguite con maggiore esattez-

(1) Trans. philos. 1790.

za (1), 1° che la quantità d'acido carbonico che si può ottenere colla combustione del gas dilatato, è precisamente la quantità stessa di quella che ne dà una corrispondente di gas primitivo, ed egli ha dissipato ogni sospetto d'una decomposizione del carbone; 2° che il gas dilatato esige all'incirca un quarto d'ossigeno di più per la sna combustione: di maniera che si è manifestamente sprigionato del gas idrogeno che non può provenire che dalla decomposizione dell'acqua; 3° che questa decomposizione non viene in tale occasione dall'ossidazione d'un metallo, poichè egl'ha potuto produrla contenendo il gas per mezzo dell'oro: ma egli ha fatto vedere ch'essa è accompagnata da una produzione d'un poco d'acido carbonico.

Ha egli osservato che il gas sottomesso all'azione dell'alcali per molti giorni affine di levargli tutta l'acqua igrometrica, non provava più che una dilatazione equivalente al sesto di quello ch'essa era senza l'azione dell'alcali; ma aggiungendovi un poco d'acqua, essa ritornava come prima.

Queste sperienze provano incontrastabilmente che i gas infiammabili che contengono del carbone, possono subire una decomposizione d'acqua, e che quella che si può togliere coi mezzi eudiometrici, non è tutta la quantità che può contribuire a questo fenomeno.

Bisogna notare che l'acqua igrometrica che un gas può contenere, a 15 gradi del termometro, eccede-

(1) Trans. philos, 1790.

rebbe appena un milagramma (grano 0,019) in cento centimetri cubi (pollici cinque cubici) il che non potrebbe dare di gas idrogeno che circa un 50° del volume d' un gas, ed il gas idrogeno, il gas azoto, ed il gas ossigeno sottomessi separatamente all' elettricità, non danno sensibilmente quantità alcuna di gas idrogeno quantunque contengano dell' acqua igrometrica.

I gas che contengono del carbonio non sono i soli nei quali provar si possa la decomposizione dell'acqua. Henry avendo sottomesso alla scintilla elettrica del gas muriatico, ne ha ottenuto del gas infiammabile, senza che l' acido abbia sofferto alcuna decomposizione (1). Qui non si può concepire altra causa della produzione del gas idrogeno che la decomposizione dell' acqua, e non si può supporre un' altra specie di gas infiammabile, oltre quella che ne proviene immediatamente, vale a dire, il gas idrogeno.

Henry ha ancora impiegato i mezzi eudiometrici i più potenti per togliere tutta l' umidità del gas muriatico; nondimeno 100 misure ne hanno lasciato 6 di gas idrogeno, vale a dire almeno tre volte tanto, quanto se questo gas fosse stato saturato d' acqua igrometrica, e nella supposizione inoltre che non vi fosse stata che quest' acqua che avesse potuto esser decomposta. Ciò che bisogna osservare si è che il gas che non era stato sottomesso alla disseccazione, non ha dato un centesimo di più di gas idrogeno.

Mentre l' idrogeno si svolgeva, si formava del muriato di mercurio, di maniera che le due parti

(1) Trans. philos. 1800.

costituenti dell' acqua si sono egualmente manifestate in questa decomposizione. Il gas fluorico ha presentato gli stessi fenomeni.

E' dunque provato che delle sostanze gasose possono occultare una quantità d'acqua che non è quella che produce i fenomeni igrometrici (174). Quest'acqua combinata può in appresso venir decomposta coi mezzi che favoriscono un' altra combinazione dei suoi elementi; ma è probabile che l' affinità ne preservi una quantità più o meno grande, secondo la natura del gas, secondo la forza dell' elettricità, e secondo l' energia della sostanza colla quale l' ossigeno tende a combinarsi, e che non vi sia che una parte dell' acqua combinata che provi allora una decomposizione.

Questa combinazione dell' acqua non igrometrica non dee punto sorprendere Saussure, essendo che egli stesso ha così bene provato che l' allumina può ritenerne un decimo del suo peso al grado di calore che può fondere il ferro.

Se si paragona il grande aumento di volume che ha provato il gas idrogeno carburato, nelle sperienze di Austin e di Henry, e la debole dilatazione che soffre l' acido carbonico allorch' è decomposto e passa allo stato d'idrogeno ossi-carburato, si vede che bisogna distinguere due generi di produzioni di questo gas per mezzo della scintilla elettrica, come del pari si distinguono quando esso dee l' origine sua all' acido carbonico che si mette in contatto ad un alto calore col carbone o con un metallo che si ossida (287).

Nel primo caso, l'acqua combinata si decompone, e i suoi due elementi concorrono alla formazione

della sostanza gasosa, d'onde viene che il volume è più che raddoppiato; nel secondo, l' ossigeno dell' acqua e una parte di quello dell' acido carbonico si fissano col metallo, e allora la trasformazione dell' acido carbonico si fa con un aumento di volume appena sensibile: l'effetto della condensazione dell' ossigeno nel metallo, compensa all' incirca quello della dilatazione ch' è dovuta all' idrogeno.

Saussure ha riunito nella sua memoria delle altre sperienze interessanti. Egli fa vedere che quando si sottomette all' elettricità un miscuglio di gas idrogeno e di acido carbonico, si forma dell'acqua e del gas ch'io chiamo idrogeno ossi-carburato. Clement e Desormes avevano operato una decomposizione simile, facendo passare il gas idrogeno e l' acido carbonico attaverso un tubo rovente. Saussure ha osservato che l' idrogeno, tenuto lungo tempo a contatto col gas acido carbonico, produceva lentissimamente una decomposizione simile, ch' è accompagnata da una produzione di gas idrogeno ossi-carburato; di modo che il calore e l' elettricità non fanno che accelerare quest' effetto.

Questi prodotti dell' azion lenta delle sostanze gasose hanno un rapporto notabile con quelli delle fermentazioni lente che si stabiliscono per mezzo dell' azione reciproca delle sostanze tenute in dissoluzione in un liquido (14).

SEZIONE II.

Degli acidi binari, considerati relativamente alla loro composizione.

CAPITOLO PRIMO

Degli acidi solforoso e solforico, fosforoso e fosforico.

196. Tutti gli acidi seguono le stesse leggi di combinazione, purchè non provino cangiamento alcuno nella loro composizione e nella costituzione in cui si trovano. La serie dei fenomeni ch' essi presentano sotto questo rapporto, ci ha servito specialmente a determinare le leggi di combinazione (Sez. II, Part. I), di cui conviene in appresso distinguere gli effetti nei fenomeni i più complicati. Ma quelli tra gli acidi che possono variare nei loro elementi, ricevono, secondo il numero e secondo la proporzione di essi elementi, delle proprietà particolari, e tale

proporzione dipende dalle forze che tendono a formare od a distruggere la combinazione. Andremo ora a comparare gli acidi sotto questi rapporti di composizione.

L' acido muriatico e l' acido fluorico sono i soli, tra quelli che sono conosciuti, che sieno immutabili nella loro composizione: l'acido fluorico che sembra essere il più potente degli acidi, è stato poco esaminato finora dai chimici; ma tutto ciò che di esso si conosce, obbliga a riguardarlo come una sostanza semplice. In quanto all' acido muriatico, la sua produzione naturale che sembra accompagnare ordinariamente quella dell' acido nitrico, ed alcune altre circostanze manifestano in esso uno stato di composizione. Non è però men vero che in tutti gli effetti noti, tranne un picciolo numero di casi ancora dubbiosi, esso non provi decomposizione, e che conseguentemente, per la spiegazione di quasi tutti i fenomeni a cui concorre, è indifferente ch' esso sia una sostanza semplice o composta.

Si riguarda egualmente l' acido boracico come una sostanza semplice; ma alcuni chimici pretendono d' averlo decomposto, e si è annunciato che Fabbroni ne ha determinato gli elementi, ed ha trovato ch' esso doveva la sua acidità all' acido muriatico: contutto ciò finattanto che questo dotto non avrà pubblicato le sue sperienze si dee ancora

riguardare l' azione di un tal acido negli effetti noti, come quella d' una sostanza semplice (*).

Tutti gli altri acidi debbono la loro acidità all' ossigeno, nè si potrebbero fin qui indicare altre eccezioni oltre quella dell' idrogeno solfurato, che ha le proprietà caratteristiche degli acidi senza contenere dell' ossigeno, e quella pure dell' acido prussico; ma, 1.° l' idrogeno solfurato sembra ripetere le sue proprietà acide del solfo nel quale la forza di coesione le rendeva latenti (295), e le sue proprietà dominanti gli assegnano una classe differente da quella degli acidi; 2.° l' acido prussico ha delle proprietà particolari, che non permettono di confonderlo cogli acidi.

(*) Questo dotto mio amico non ha finora decomposto l' acido boracico. Ha però formato di pianta il borace, e conseguentemente l'acido boracico. La folla delle cose che lo occupano, non gli ha permesso ancora di trattare in grande quest' oggetto, affine di decidersi poscia se a lui giovi, almeno per qualche tempo, farne un segreto a favore della sua famiglia, oppure pubblicarne immediatamente i risultati, onde ognuno, a norma delle particolari ciscostanze, possa approffittarne.

Se Leopoldo fosse rimasto qualche tempo ancora in Toscana, a quest' ora presenterebbe forse ella la più grande officina di borace. Con tutto ciò Fabbroni non abbandonerà il suo piano di generale utilità. N. del T.

Gli acidi che sono composti possono essere distinti tra essi, non solamente pel numero degli elementi, ma per la proprietà ancora che alcuni di essi possedono di poter prenderne differenti proporzioni, e di acquistare con ciò delle proprietà differenti unite a queste proporzioni, mentre ve ne sono che non possono formare che una combinazion acida ed i cui elementi passano in combinazioni d' un carattere differente, tosto che la loro affinità risultante viene rimpiazzata per mezzo delle affinità elementari.

Mi propongo d' esaminare in questa sezione quelli tra questi acidi che non sono composti che di due elementi; di cercare l' origine delle loro proprietà in quelle delle sostanze che entrano nella loro composizione; di seguirne la traccia nelle combinazioni che formano, e di determinare le differenze che li caratterizzano, allorchè possono provare dei cangiamenti nelle loro proporzioni.

Gli acidi binarj, la cui composizione è ben nota, sono: l' acido fosforico, il forforoso, il solforico, il solforoso, il nitrico, il nitroso, il muriatico ossigenato ed il carbonico. Havvi ancora degli acidi metallici la cui composizione è analoga a quella dei precedenti; ma io riunisco in una stessa sezione, le proprietà dei metalli e le loro modificazioni. Ho accennato di sopra le

proprietà principali dell' acido carbonico; ho egualmente esaminato, in vari luoghi di questa opera, la formazione e le proprietà degli acidi fosforico, fosforoso, solforico e solforoso: nulladimeno ravvicinerò, sotto un solo punto di vista, le variazioni ch' essi subiscono nella loro composizione, i cangiamenti di costituzione che ne sono la conseguenza, i rapporti che si trovano tra le loro proprietà e quelle dei loro elementi, e delle combinazioni ch' essi formano con differenti basi.

297. Il fosforo ed il solfo che servono di base agli acidi fosforico e solforico, differiscono poco per le loro disposizioni naturali. Hanno essi all' incirca lo stesso peso specifico; il fosforo può volatilizzarsi in picciola quantità coll' acqua che sia al grado dell' ebollizione; ma senza il soccorso dei vapori dell' acqua, esso esige, secondo l' osservazione di Pelletier, 232 gradi del termometro di Reaumur, ciò che poco dee differire dal grado a cui il solfo istesso si riduce in vapori; di modo che sotto questi rapporti, il solfo ed il fosforo non presentano differenze che possano avere una influenza notabile sulle proprietà dei loro composti. La forza di coesione del solfo differisce egualmente ben poco da quella del fosforo per poter spiegare la differenza della loro infiammabilità; d' altronde, allorchè il solfo è messo in fusione, mostra ancora una grande inferiorità

nell' energia colla quale si combina coll' ossigeno. Egli è dunque nella loro affinità comparativa per l' ossigeno, che si dee trovare la ragione della loro differenza (183), non men che quella delle combinazioni che l' uno e l' altro formano coll' idrogeno. Il fosforo esercita sull' ossigeno una azione molto più forte di quella del solfo, come lo prova la sua maggiore combustibilità, e la proporzione del gas ossigeno che può assoggettare. In forza di questa maggiore azione, l' ossigeno si trova molto più condensato nell' acido fosforico che nell' acido solforico, ed anche la base dee provare una maggiore condensazione. Da ciò viene che l' acido solforico conserva ancora della volatilità ad un certo grado di calore, mentre l' acido fosforico sostiene un gran fuoco, lascia esalare tutta l' acqua colla quale era unito, e si riduce in una sostanza vetriforme piuttosto che volatilizzarsi: di modo che questo composto di due sostanze, una delle quali è molto volatile, e l' altra lo è pure ad un certo grado, viene ad essere per una conseguenza della condensazione che risulta dalla loro azione scambievole, molto più fisso che una combinazione simile in cui l' elemento il più volatile si trova in una più picciola quantità. Da ciò viene ancora che l' acido fosforico può conservarsi molto meglio dell' acido solforico, allorchè è garantito dall' azione risultante d' una base (185); e su

questa differenza sono fondati i metodi di cui si fa uso tanto per trarre il fosforo dai fosfati, quanto per decomporre i solfati.

298. Quantunque l'acido fosforico ritenga molto più fortemente l' ossigeno che l' acido solforico, esso è nondimeno decomposto allorchè si espone ad un gran calore col carbone; mentre il solforico ne scappa dall' azione: di modo che non havvi che una picciolissima parte che sia convertita in acido solforoso. Questa differenza dipende precisamente dalla condensazione più picciola dell' acido solforico che può volatilizzarsi, avanti che la temperatura sia sufficientemente inalzata; al contrario, l' acido fosforico dee giugnere ad una temperatura, in cui conviene che ceda il suo ossigeno al carbonio, il quale forma con esso un acido volatile: nel tempo stesso ritiene in dissoluzione una porzione di carbone, e l' idrogeno di questo si combina con una porzione di fosforo, e forma del gas idrogeno fosforato. Se l' acido fosforico è combinato con una quantità bastantemente grande d' alcali fisso per formare un sal neutro, la forza risultante della combinazione aggiunta all' affinità dell' ossigeno per il fosforo, lo mette in istato di resistere all' azione del carbone; di modo che questo non può decomporlo. Si prende dunque l' acido fosforico nello stato isolato, o combinato coll' ammoniaca che il calor può separarne, oppure si

toglie al fosfato di calce una porzione della sua base per mezzo dell' acido solforico, di maniera che sia esso ridotto allo stato di fosfato acidulo, ed allora tutta la porzion d' acido che eccede lo stato neutro, può essere decomposta per mezzo del carbone, e dare del fosforo: il rimanente resta nello stato di fosfato di calce. Si può ancora decomporre l' acido fosforico ch' è combinato con un ossido metallico, se quest' ossido, l' ossido per esempio di piombo, non è nel numero di quelli che ritengono fortemente l' ossigeno, poichè in questo caso il carbone non porta solamente l' azione sua sul' acido fosforico, ma sull' ossido ancora nel tempo stesso che il metallo tende a combinarsi col fosforo e resta nello stato di fosfuro (*Nota* XIII.).

Quantunque il carbone decomponga l'acido fosforico, il fosforo in altre circostanze ha la proprietà di decomporre l' acido carbonico, come lo han fatto vedere le singolari sperienze di Tennant e di Pearson (1). Quest' è un esempio sorprendente di quelle decomposizioni reciproche, da cui è sì difficile il trarre delle conseguenze esatte relativamente alle affinità di dette sostanze, perchè circostanze appunto differenti cangiano lo stato delle forze che producono gl' indicati effetti.

(1) Trans. philos. 1791. Ann. de Chim. t. XIII.

9..

Se paragono la quantità d' ossigeno che il carbonio prende in combinazione nell' acido carbonico, con quella che il fosforo ritiene nell' acido fosforico; se fo attenzione che, malgrado la maggior proporzione d' ossigeno, l' acido carbonico satura una minore quantità di base alcalina, mi sembra indubitabile che il primo eserciti sull' ossigeno un' affinità molto più potente di quella del fosforo; ma quando questo decompone l' acido carbonico, il carbonio riprende dell' idrogeno, col quale ha una forte affinità; esso si combina in questo stato col fosforo, per il quale ha pure dell' affinità. L'azion che la base alcalina esercita sull' acido fosforico, concorre colle altre affinità; di maniera che la decomposizione dell' acido carbonico è l' effetto di molte cause complicate.

Nei solfati, la forza risultante della combinazione, non basta per preservare l' acido solforico dall' azione del carbone; ma secondo l' affinità della base, la forza di coesione del solfato, ed il grado di temperatura ch' esige la decomposizione, si produce del gas acido carbonico e del gas idrogeno ossi-carburato, ed il solfo resta in combinazione coll' alcali; di maniera che l' acido solforico ch'era stato preservato dalla decomposizione in forza della sua volatilità, mostra quì l' inferiorità della sua affinità per l' ossigeno.

299. Si è comparato l' acido fosforoso all'acido solforoso; ma io trovo questa comparazione inesatta

fino ad un certo punto. L'acido solforoso ha delle proporzioni fisse, e per conseguenza una costituzione determinata, e quindi si possono riguardare almeno come dubbiose e poco considerabili le differenze che vi sono state osservate; ma l'acido fosforoso non ha che un termine di combinazione che riguardar si possa come costante, quello cioè in cui si trova immediatamente quand'è formato coll'intervento del gas azoto; e siccome la sua costituzione poco differisce da quella dell' acido fosforico, e che non havvi intervallo sensibile che li distingua, così mi sembra probabile che l'acido fosforoso possa giugnere, mediante un'ossigenazione graduata, allo stato d'acido fosforico.

L'acido fosforoso conserva sull'ossigeno un' azione maggiore di quella dell'acido solforoso; esso può anche decompor l'acqua, a guisa del fosfuro (291); poichè facendogli subire l'ebollizione, se ne svolge dell'idrogeno fosfurato: l'acido che risulta dalla combustion diretta s'approssima tanto più allo stato di saturazione, quant'è più viva la combustione, ed essa può completarsi in uno spazio di tempo sufficiente pel semplice contatto dell'aria. Nondimeno è cosa rara che si ottenga subito l'acido in tale stato di saturazione, ed in fatti quand'esso si fa bollire si svolgono ancora de' getti luminosi; ma quando s'impiega dell'ossigeno condensato per

combinarlo col fosforo, come nel metodo di Lavoisier, in cui esso si forma per mezzo dell' acido nitrico, o quando s' impiega quello di Pelletier, nel quale si dirige sul fosforo fuso sott' acqua una corrente di gas muriatico ossigenato, o quando finalmente si fa bruciare il fosforo, com' ha fatto Fourcroy, nel gas acido muriatico ossigenato, si forma immediatamente l' acido fosforico.

Quantunque l' acido solforico si decomponga più facilmente ed in tutti i suoi stati di combinazione, havvi nondimeno una interruzione in questo effetto, allorchè le sostanze che agiscono sopra esso gli hanno tolta quella porzione d' ossigeno che costituisce la differenza dell'acido solforico e dell' acido solforoso: il calorico che si sprigiona durante questa nuova combinazione, o quello che viene impiegato nell' operazione, rimette l' ossigeno, che rimane unito all' acido, in quello stato in cui dee trovarsi per costituire l' acido solforoso; quest' acido che dee la sua volatilità a tale stato dell' ossigeno, si sottrae all'azion chimica che esige un intervallo di tempo per effettuarsi, specialmente quand'essa è già indebolita: di modo che la decomposizione dell'acido solforoso è arrestata, quantunque la forza opposta che rimane, sia sufficiente per completarla (192).

In ragione della maggiore sua azione sull' ossigeno, il fosforo può decomporre l' acido solfo-

rico, togliendogli l'ossigeno, specialmente quando si diminuisce la sua forza di coesione per mezzo del calore; ma l'acido solforico si riduce in acido solforoso, e a questo termine la decomposizione cessa, perchè il calore aumenta l'elasticità dell'acido solforoso, la quale è opposta alla combinazione, e perchè a freddo la forza di coesione del fosforo diventa egualmente una forza opposta a detta combinazione, di maniera che lo stesso fosforo non può decomporre l'acido solforoso, secondo l'osservazione di Fourcroy e di Vauquelin (1); ma un tale effetto non è dovuto ad un'affinità superiore dell'ossigeno pel solfo, e si può congetturare che l'acido fosforoso che non trovasse ostacolo nella coesione, opererebbe la decomposizione dell'acido solforoso, la cui elasticità non fosse aumentata dal calore.

L'acido solforoso contenendo l'ossigeno in uno stato di dilatazione moderata, conserva vieppiù le proprietà acide, relativamente alla quantità d'ossigeno; ma ritiene l'ossigeno molto meno dell'acido solforico, quantunque il solfo vi sia in maggior proporzione: di modo che alcune sostanze, quali sono l'idrogeno solforato ed alcuni metalli, possono levarglielo precipitando il solfo, nel mentre che l'ossigeno con-

(1) Journal de l'Ecole Polytech. 4. cahier, p. 449.

densato lo cangia facilmente in acido solforico (182, 183).

300. Questo cangiamento dell' acido solforoso in acido solforico, per mezzo dell' ossigeno condensato, si fa molto più facilmente che per mezzo dell' elevazione di temperatura. Ho sperimentato, che facendo passare attraverso un tubo rovente del gas solforoso, mescolato con del gas ossigeno, non provava alcun cangiamento. Ciò dipende perchè allora il gas ossigeno riceve una tale dilatazione che si oppone alla combinazione. Nondimeno, se il calore fosse abbastanza elevato ed eguale a quello ch' è necessario per produrre immediatamente l' acido solforico, non mi sembra dubbioso che l' acido solforoso non si cangiasse allora in acido solforico.

Il gas idrogeno agisce più efficacemente sul gas solforoso, col quale si fa esso passare attraverso un tubo rovente, e lo decompone, in ragione della maggiore affinità dell' idrogeno per l' ossigeno.

Allorchè i solfiti sono esposti all' aria, l' azion della base, che tende a condensare gli elementi dell' acido, favorisce la formazione dell' acido solforico, e mercè questa circostanza possono stabilirsi le proporzioni nelle quali l' ossigeno ed il solfo esercitano la più forte azione reciproca. Lo sforzo elastico dell' acido solforoso, che vi si opponeva, trovandosi diminuito, può permet-

tere che quest' acido si saturi d' ossigeno, ed assorba quello dell' atmosfera, finattantochè sia esso passato allo stato d' acido solforico. I solfiti si cangiano dunque in solfati; per ciò, la forza o la quantità dell' acidità, non è cangiata: ma gli effetti della condensazione sono divenuti molto maggiori. Nondimeno i solfiti insolubili provano difficilmente quest' effetto, a cagione della forza di coesione che vi si oppone.

Quantunque il fosforo eserciti un' azione maggiore sull' ossigeno, i fosfiti, esposti all' aria, si cangiano difficilissimamente in fosfati, secondo l' osservazione di Fourcroy e di Vauquelin; il che mi sembra dipendere dal soffrire l' acido fosforoso ben poca condensazione quando passa allo stato d' acido fosforico, di maniera che la saturazione prodotta dalla base nei fosfati, lungi dal disporli per mezzo d' una debole condensazione a combinarsi con una maggiore quantità d' ossigeno, diventa anzi un ostacolo più potente per la coesione; poichè, senza l' azione della base, l' acido fosforoso si cangierebbe in acido fosforico.

301. Perciò, le proprietà distintive dell' acido fosforico e dell' acido solforico, come pure la maggior parte di quelle dell' idrogeno fosforato e dell' idrogeno solforato (295) dipendono dalla maggior azione che l' ossigeno esercita sul fosforo, dalla maggior proporzione d' ossigeno che

questo può fissare, e dalla maggiore condensazione che ne risulta. Quando il solfo ha potuto subire tutta l' azione dell' ossigeno, la sua combinazione ha provato una condensazione che dà ad esso una certa fissezza; ma quest' effetto è in rapporto coll' energia delle forze che sono meno potenti di quelle che producono l'acido fosforico. Quando non c' è che una certa proporzione di ossigeno, l' azion reciproca dei due elementi produce un effetto più debole ed una condensazione meno considerabile; l' acido solforoso conserva allora una disposizione elastica che costituisce le sue principali differenze tra l' acido fosforico e l' acido fosforoso. L' affinità risultante dalle basi alcaline, protegge le combinazioni (185), ma parimente con maggior forza nei fosfati e nei fosfiti, che nei solfati e nei solfiti.

CAPITOLO II.

Dell' acido nitrico e delle sue modificazioni.

302. La combinazione d' azoto e d' ossigeno, che forma l' acido nitrico, essendo dovuto a due sostanze ch' hanno all' incirca lo stesso peso specifico, e la stessa disposizione all' elasticità, e che non esercitano un' azione reciproca energica assai, è soggetta a ricevere delle proporzioni

differenti, d' onde risultano molte combinazioni distinte, che hanno anch' esse la proprietà di disciogliersi, o di formare altre combinazioni miste. Da ciò nasce una gran varietà di sostanze e di cangiamenti di stato, che rendono la storia dell' acido nitrico difficile a tessersi. La nomenclatura con cui si denotano questi differenti stati, contribuisce necessariamente all' oscurità delle nozioni; e ciò che accresce ancora la difficoltà, si è che le combinazioni, le proprietà dell' acido nitrico, e le sue numerose applicazioni, hanno dato luogo ad una moltitudine di sperienze, di cui alcune si trovano contraddittorie. Non mi lusingherò adunque, indicando le modificazioni di quest' acido e le proprietà loro, di raccogliere tutti i risultati ch' hanno diritto d' interessare nello stato presente delle nostre cognizioni, per l' importanza ch' essi hanno nella produzione e nella spiegazione dei fenomeni chimici.

Priestley aveva fatto un gran numero d' osservazioni sul gas nitroso, di cui rammenterò in prima le proprietà. Si era riconosciuto che l' acido nitrico conteneva una proporzione considerabile d' ossigeno. Lavoisier aveva stabilito che col miscuglio del gas ossigeno e del gas nitroso, di cui non aveva determinato la composizione, si produceva l' acido nitrico: il che lo aveva condotto a riguardare il gas ossigeno ed il gas nitroso come i due elementi di quest' acido, ed

egli aveva cercato di determinare le loro proporzioni. Ma fu il celebre Cawendish quegli che fece conoscere la composizione dell' acido nitrico, e con ciò ancora quella del gas nitroso, formando quest' acido con una lunga azione della scintilla elettrica sopra un miscuglio di gas ossigeno e di gas azoto (1). Dopo d' allora le idee sono state fissate sulla composizione di quest' acido, e sulle differenti combinazioni dei suoi elementi, quantunque i limiti che li separano e le proprietà che caratterizzano ciascuna specie di composto, non siano ancora sbarazzate da ogni oscurità.

Secondo Kirwan, il peso specifico del gas nitroso è 54, essendo 50 quello del gas ossigeno; e secondo Davy, esso non è che 50, essendo 51 quello del gas ossigeno. Qualunque sia la causa di questa picciola differenza, risulta da ciò che il gas ossigeno ed il gas azoto non subiscono ch' una debole condensazione combinandosi, tra di loro, d' onde si può concludere che la decomposizione del gas nitroso, ed il suo passaggio a degli altri stati di combinazione, non debbono provare un grand' ostacolo nelle circostanze ordinarie.

Il gas nitroso si discioglie nell' acqua, come aveva osservato Priestley. Cawendish aveva pure osservato questo assorbimento, di cui aveva determinato l' influenza nelle sperienze eudiometri-

(1) Trans. philos. 1785.

che (1). Aveva egli trovato che l' acqua distillata produceva nel gas nitroso una diminuzione maggiore di quella che aveva già servito a contenerne; che l' acqua ch' era stata in contatto col gas ossigeno, per una settimana, assorbiva molto più gas nitroso di quella che era stata tenuta per un egual spazio di tempo a contatto col gas azoto. Egli aveva attribuito a questo assorbimento, la diminuzione che si osserva agitando il gas nitroso, col gas azoto il più puro.

Si rende chiaro per ciò, che al gas ossigeno soltanto, ch' è in dissoluzione nell'acqua ordinaria, e di cui la stessa acqua distillata non n' è priva, come lo prova la proprietà ch'essa ha di rendere luminoso l' azoto fosfurato (293), è dovuta la leggera acidità ch' essa acquista per mezzo d' una lunga agitazione con una quantità considerabile di gas nitroso, e ch' è da quest' ossigeno stesso, che proviene la grande differenza che ha osservato Cawendish nell' acqua ch' era rimasta col gas ossigeno, e quella ch' era stata tenuta col gas azoto. Ma l' acqua non ha la proprietà di decomporre il gas nitroso, come, unitamente ad altri chimici, io avea creduto, ed i grandi assorbimenti che Priestley aveva ottenuti, dovevano essere attribuiti alle proporzioni d' acqua e di gas ch' egli metteva in esperimento.

Davy, a cui si debbono delle dotte ricerche

(1) Trans. philos. 1803.

sull' acido nitrico e sulle sue modificazioni (1), dice che 100 misure d' acqua pura, ch' abbia provata l' ebollizione, possono assorbirne 11, 8 di gas nitroso; ch' essa con ciò non acquista alcun sapore, nè fa rosso il turchino vegetabile; che se essa contiene dei sali a base terrosa, ne assorbe meno; che ne assorbe meno ancora se tiene in dissoluzione dell' acido carbonico, od un altro gas; e che alla temperatura dell' acqua bollente, il gas nitroso non può rimanere unito all' acqua: da cui concludere si dee che l' azione dell' acqua non può che leggermente indebolire l' elasticità di questo gas e che basta che l' elasticità riceva un picciolo accrescimento, per produrne l' intiera separazione.

Il gas nitroso si discioglie facilmente ed abbondantemente nell' acido nitrico che passa dal color turchino al verde e all' aranciato, secondo la proporzione del gas e quella dell' acqua. Allorchè è concentrato, giugne fino ad essere rutilante, di modo che può combinarsi una quantità di gas tanto maggiore, quant' è più picciola quella dell' acqua unita all' acido nitrico, e che l' acqua aggiunta ad un acido nitroso rutilante, ne scaccia il gas nitroso, in ragione della sua quantità: nullostante essa non può escluderlo che in parte.

(1) Researches chimical and philosoph. etc. Bib. Brit.

Secondo Davy 100 parti d' acido giallo ne contengono 2, 75 di gas nitroso: il peso specifico dell' acido diminuisce, e si svolge del calorico durante la combinazione. Da cio risulta, 1.° che l' acido nitrico è quello che tende a combinarsi col gas nitroso, e che l' azion dell' acqua deve essere considerata come opposta a questa combinazione; 2.° che la quantita di gas nitroso che può combinarsi, essendo limitata da quella dell' acqua, l' acido che si riproduce per mezzo della combinazione del gas nitroso e del gas ossigeno, dee ritenere una quantità variabile di gas nitroso, secondo la quantità d' acqua che si è impiegata nell' operazione, e indubitatamente secondo anche la temperatura.

Allorchè si espone all' aria atmosferica l' acido che tiene in dissoluzione del gas nitroso, esso assorbe dell' ossigeno secondo l' osservazione dei chimici olandesi (1). Dopo ciò, gli alcali non svolgono gas nitroso, di modo che si è esso cangiato in acido nitrico. I nitriti pure sembrano avere questa proprietà.

Gli alcali, ed anche tutte le sostanze che esercitano un' azione viva sull' acido nitrico, ne scaccian, da prima il gas nitroso, perchè hanno con esso poca affinità, e perchè la combinazione che

(1) Recher. sur quelques prop. de l' acide nitreux. Journ. de Van Mons.

essi formano ne ha anche meno. Il calore agisce nello stesso modo, perchè il gas nitroso è molto più espansibile dell' acido nitrico, la cui forza dissolvente più non basta per ritenerlo.

303. Non solamente il gas nitroso si discioglie nell' acido nitrico, ma si scorge da alcune sperienze di Priestley, che quand' è in quantità sufficiente, la sua affinità da un tale accrescimento alla forza della tensione naturale dell' acido, che può ridurre tutto quest' acido in gas: tale dissoluzion gasosa, che ritiene il color rutilante, deve essere distinta dal gas nitroso. Essa forma ciò che Priestley ha chiamato vapor nitroso, e che si può ottenere immediatamente col gas nitroso ed il gas ossigeno; ma si riscontrano molte variazioni nella composizione del vapor nitroso.

Allorchè si mescola il gas nitroso con del gas ossigeno sul mercurio, il miscuglio diventa rutilante, ed il suo volume non prova ch' una leggera diminuzione: quest' è il vapor nitroso. Ma se l' operazione si fa sopra l' acqua, le proporzioni convenienti dei due gas vengono tosto assorbite, e formano l' acido nitrico. Da ciò si dee concludere, come ha osservato Humbold (1), che l' azion dell' acqua è essenziale per completare la combinazione dell' azoto e dell' ossigeno che forma l' acido nitrico. Senza di esso, il vapor

(1) Ann. de chim. tom. XXVIII, p. 152.

nitroso non produce che una combinazion gasosa che non è soggetta a delle proporzioni fisse, ma che dee variare secondo le proporzioni del gas ossigeno.

Quando si decompone il nitrato di potassa per mezzo dell' acido solforico, il vapore che si svolge da prima è rutilante, come ha benissimo osservato Priestley; poi il colore disparisce, e ricomparisce sulla fine dell' operazione. Ciò avviene perchè l' azione dell' acido solforico, sulla base alcalina e sull' acqua, riconduce prima una porzione dell' acido nitrico ad uno stato simile a quello del gas precedente, ch' è formato dal miscuglio di gas nitroso e d' ossigeno; in appresso il calore volatilizza dell' acqua, che determina la composizione dell' acido nitrico, il quale passa, senza colore, nella distillazione; ma sulla fine, l' acqua che può volatilizzarsi, essendo esaurita, il vapor nitroso torna ancora a formarsi, ed allora il color rutilante ricomparisce.

Quando l' azione d' un metallo sprigiona il gas nitroso, specialmente allorchè detta azione è viva, esso gas strascina in dissoluzione una certa proporzion d'acido nitrico, e prende egualmente un color rutilante. Se passa attraverso l' acqua, vi depone quest'acido il quale ritiene esso pure porzione del gas nitroso. Ma se detto gas viene ricevuto immediatamente sul mercurio, ritiene l'acido nitrico, e forma ancora un vapor nitroso, di modo che resta

rutilante. Se ha seco strascinato un pò di acqua, perde il suo colore ad una temperatura bassa, e lo ricupera per mezzo del calore: quando si fa passare in questo gas rutilante del vapor acquoso, come ha fatto Priestley, perde il colore. Si vede adunque 1.° che l' acido nitrico, prendendo la forma gasosa in forza dell' azion del gas nitroso, perde per questa combinazione le sue proprietà caratteristiche, ed è cangiato in vapor nitroso; 2.° che viene pure cangiato in vapor nitroso, allorchè detto acido si trae dal nitrato di potassa per mezzo dell' acido solforico, 3.° che il vapor nitroso può esistere, o con un eccesso d' ossigeno o con un eccesso di gas nitroso: nel primo caso, ch' è quello della distillazione dell' acido nitrico, si fa esso passare per l' acqua, ed è allora del gas ossigeno che si svolge: nel secondo si svolge del gas nitroso. Sì nell' uno che nell' altro caso, è dell' acido nitrico quello che riprende lo stato liquido per mezzo dell' acqua, e che ritiene del gas nitroso. Aggiungendosi una picciola quantità d' acqua, il vapor nitroso prende la costituzione dell'acido nitrico, senza perdere a principio lo stato di gas; ma è necessaria una maggior proporzione d' acqua, secondo che la temperatura è più elevata, tanto per mantenere l' acido nitrico in istato di gas, quanto per renderlo liquido. Allorchè l' acido nitrico è nello stato di gas senza colore,

si può renderlo rutilante con un eccesso di gas nitroso, come hanno fatto i chimici olandesi.

Questi gas mi sembrano spiegare le numerose osservazioni che Priestley ha fatte sul vapor nitroso, il quale non dee punto esser confuso colle combinazioni, le cui proporzioni sono costanti; ma che varia, non men che i prodotti che ne provengono, secondo le circostanze nelle quali esso si trova.

304. Il gas nitroso si discioglie facilmente, ma in picciola quantità, nell' acido solforico, gli comunica un color porpureo-bruno, e vi è con bastante forza ritenuto; il vapor nitroso, con eccesso di gas nitroso, si discioglie abbondantemente in quest' acido, ed ha la proprietà, come ha osservato Priestley, di formare con esso dei cristalli ad una temperatura superiore a quella della congelazione dell' acqua.

Il gas nitroso si discioglie in picciola quantità nell' acido muriatico; ma quest' acido assorbe molto vapore nitroso, che gli dà, secondo Priestley, le proprietà d'un eccellente acido-nitro-muriatico, e che effettivamente dee formare l' acido nitro-muriatico.

Quantunque l' affinità, che produce il gas nitroso, abbia poca energia, come lo fa vedere la debole condensazione che soffrono i suoi elementi, resiste nondimeno con bastante forza alla sua decomposizione, al pari dell' acido solforo-

so (300), allorchè la sostanza che esercita un' azione sopra di esso, è nello stato gasoso, e che la disposizione elastica dell' uno e dell' altra, vien aumentata dal calore, o allorchè è dessa una sostanza che oppone la solidità ad una nuova combinazione. Così il gas nitroso non è decomposto, allorchè s' assoggetta col gas idrogeno all' azion della scintilla elettrica; ma Davy ha operato la sua combustione, sottomettendo all'azion dell' elettricità un miscuglio di gas nitroso, di gas ossido d' azoto, e di gas idrogeno: allora la combustione del gas ossido d' azoto strascina quella del gas nitroso, come abbiamo veduto che aumentando la proporzione dell' ossigeno o dell' idrogeno, si determinava la combustione di quello dei due, il quale, se si fosse trovato in troppo picciola proporzione, avrebbe resistito all' effetto dell' elasticità (250).

Allorchè si fa passare per un tubo rovente del gas nitroso, anche con soprabbondanza di gas idrogeno, esso non prova decomposizione alcuna. Ho fatto l' esperienza con diligenza, inalzando la temperatura tutto ciò che può comportare un tubo di vetro lutato coll' argilla, effetto che corrisponde all' impotenza dell' elettricità.

L' affinità risultante conserva qui dunque la sua forza, anche quando la dilatazione è divenuta molto superiore alla condensazione prodotta dalla combinazione. Il gas nitroso è difficilmente de-

composto dall' idrogeno, e se anche l' idrogeno si trova in quantità sufficiente coll' ossigeno e coll' azoto, non forma con tutto ciò nè acido nitrico nè acido nitroso (266). Ma tale preservazione della forza risultante non si trova che nelle sostanze i cui elementi hanno una eguale dilatabilità, e la debolezza della contrazione dell' ossigeno e dell' azoto, contribuisce a mantenere la loro combinazione durante la dilatazione del calore; di modo che per questa circostanza, un' affinità risultante, ch' è debole, come lo provano i fatti che seguiranno, resiste molto più all' azione opposta del calore, che quella la quale, più energica, avrebbe prodotto una maggiore condensazione: tuttavia, non si può dubitare che ad una temperatura più elevata, non si possa produrre la decomposizione del gas nitroso, poichè Davy ha operato questa decomposizione, sottomettendo all' elettricità un miscuglio di gas idrogeno, di gas nitroso, e di gas ossido d' azoto, il quale miscuglio, per la sua propria combustione, ha prodotto un' elevazione di temperatura sufficiente.

Il gas nitroso non è egualmente decomposto dal solfo. Io l' ho fatto passare, senza successo, attraverso i vapori del solfo, collocato in un tubo riscaldato. Davy ha osservato che il solfo infiammato vi s'estingueva. Secondo lui il solforo non può essere infiammato nel gas nitroso: ma

s' è infiammato quando s' introduce, esso brucia quasi con tanta vivacità, come se bruciasse nel gas ossigeno. Il medesimo Davy ha decomposto il gas nitroso per mezzo del carbone, facendo cader sopra questo il fuoco d' una lente: il fosforo s' infiamma da se stesso con questo mezzo.

Il gas nitroso, che ho fatto passare in un tubo attraverso dei frammenti di carbone acceso, ha dato origine ad un gas infiammabile d' una specie particolare: 100 misure di questo gas hanno esatto, per la loro combustione, 50 misure di gas ossigeno, ed hanno prodotto 65 misure di gas acido carbonico; il residuo è stato 0, 45 del miscuglio.

Questo gas è analogo al gas idrogeno ossi-carburato e prende origine in circostanze simili; nondimeno ne differisce, in quantochè l' azoto vi resta in combinazione in proporzione considerabile. Riguardandolo come separato da questo azoto, esso esige una maggior quantità d' ossigeno per la sua combustione; brucia con una fiamma bianca, mentre l' ossi-carburato dà una fiamma turchina anche quando si trova misto col gas azoto. Si troveranno probabilmente delle maggiori differenze tra le loro proprietà. Non è forse questo il gas che Chaussier ha ottenuto, facendo detonare tre parti di nitro o di muriato ossigenato di potassa, con una di carbone (1), e quello

(1) Journ. de l'Ecole Polytech. II. cahier p. 323.

stesso pure che Cruickshank ha tratto dalla detonazione della polvere ordinaria?

Il ferro decompone il gas nitroso, anche senza il soccorso del calore. I chimici olandesi hanno trovato che, dopo un certo spazio di tempo, esso si era cangiato in gas ossido d' azoto, e scorsi alcuni giorni, non rimaneva più che del gas azoto. Havvi apparenza che l' ossido d' azoto sia stato assorbito dall' acqua, come eglino hanno fatto vedere che ciò aveva luogo in altre occasioni; ma l' azoto manifesta una decomposizione completa d' una parte di gas. Milner ha osservato che, facendo passare il gas nitroso attraverso una canna di fucile, nella quale aveva egli collocato della limatura di ferro, da lui fatta arroventare, questo gas provava, in parte, una completa decomposizione, e che una porzione si cangiava in gas ossido d' azoto; ma che questo passando di nuovo attraverso la limatura di ferro, si decomponeva ancora: talmentechè con questo mezzo, il gas nitroso poteva essere intieramente ridotto in gas azoto (1).

Si può già concludere dalle osservazioni precedenti, che il gas nitroso può essere intieramente decomposto da alcune sostanze, o mercè alcune circostanze. Le opinioni dei chimici hanno molto variato sui prodotti di questa decomposi-

(1) Trans. philos. 1789.

zione. Lavoisier che fu il primo ch' abbia cercato di rischiarare quest' oggetto, ha concluso dalle sue sperienze, che il gas nitroso era formato d' un po' più di due parti in peso d' ossigeno, e d' una d' azoto, oppure di due parti circa in volume del primo ed una parte del secondo. Osservazioni posteriori hanno provato che la proporzion d' ossigeno era troppo grande in questa valutazione.

Van Marum, decomponendo per mezzo della scintilla elettrica il gas nitroso, che cede il suo ossigeno al metallo, l' ha ridotto a 0,46 del suo volume, e questo residuo era gas azoto; ma ha osservato che si era formata una polvere d' un giallo biancastro che doveva contenere un po' d' acido, di maniera che la proporzion d' ossigeno dev' essere un po' maggiore.

Decomponendosi il gas nitroso con un miscuglio di limatura di ferro, di solfo e d' una picciola quantità d' acqua, ha ottenuto 0,44 di residuo; ma si è dovuto formare un po' d' ammoniaca che ha diminuito il residuo.

Davy concluse dai risultati che ha ottenuto dalla combustione del carbone, da quella del fosforo, e dalla combustione per mezzo dell' elettricità, dal miscuglio di gas ossido d' azoto e di gas idrogeno, che il gas nitroso è composto di 44 parti ponderali d' azoto e di 56 d' ossigeno,

Tale valutazione mi sembra che si approssimi all' esattezza più di qualunque altra.

305. Il gas nitroso è assorbito dalla dissoluzione del solfato di ferro, che perde con ciò la sua trasparenza, e che prende un color nericcio, come Priestley lo ha osservato prima d' ogni altro.

Tale proprietà è divenuta utilissima per separare il gas nitroso dalle altre sostanze gasose, colle quali può essere confuso. Humbold fu il primo a servirsene per quest' oggetto; ma ha concluso dalle sue sperienze, che il gas nitroso, ottenuto pei mezzi ordinarj, conteneva sempre una proporzione considerabile di gas azoto il quale per tal via si separava. Questa quantità d'azoto non dev' essere attribuita che all' imperfezione dell' esperienza; poichè avendo io preso le precauzioni convenienti, non ho avuto ch' un residuo d' un 37° sottomettendo all' esperienza il gas nitroso ch' era stato tratto dalla dissoluzione di rame e ch' era per conseguenza simile a quello d' Humbold.

Davy pretende che il solfato rosso non assorba il gas nitroso, e che nel solfato ordinario non vi sia secondo l' opinione di Proust, se non quello ch' è nello stato di solfato verde, il quale operi l' assorbimento. Ma ho fatto passare del gas nitroso nel solfato ossidatissimo, e questo ha annerito. Nondimeno, le prime porzioni di gas nitroso non producono un effetto sensibile. L' acido mu-

tilante, versato in picciolissima quantità nella dissoluzione di ferro, gli dà lo stesso colore che il gas nitroso. Lo stesso fa l' acido nitrico, ma ve ne vuole una quantità molto maggiore, ed allorchè l' effetto è prodotto, la calce svolge del gas nitroso: di modo che è chiaro che tale fenomeno si debba al gas nitroso, ma non è chiaro egualmente a qual causa immediata si debba riferire.

Secondo Davy, il gas che viene assorbito, non prova alterazione ad una temperatura bassa, ma ad onta delle osservazioni ch' egli fa su questo oggetto, Vauquelin e Humbold mi sembrano aver bene provato (1) che si formava immediatamente dell'ammoniaca, che per conseguenza vi era decomposizione d' acqua, e che nello stesso tempo una parte del gas nitroso si cangiava in acido nitrico. Tosto chè la dissoluzione è impregnata di gas nitroso, se ne può svolgere dell' ammoniaca per mezzo della calce, e precipitando il ferro per mezzo d' un alcali, se ne trae un nitrato. La decomposizione è dunque cominciata, ma il calore dee farle fare dei progressi. E' vero che si scaccia il gas nitroso per mezzo del calore, allorchè non si è decomposto la dissoluzione del ferro con un alcali, ma non se ne trae tutta la quantità ch' era stata assorbita, e quella quantità che

(1) Ann. de Chim. tom. XXVIII.

si ottiene, si trova mescolata con del gas azoto. Vauquelin e Humbold hanno creduto che l' azoto fosse stato assorbito in tale stato dalla dissoluzione del ferro; ma essa non assorbe l' azoto. Questo manifestamente deriva dalla decomposizione che il gas nitroso ha provata.

Il muriato di ferro, verde, o poco ossidato, ha inoltre, secondo l' osservazion di Davy, la proprietà di assorbire il gas nitroso, ed anche più prontamente e più abbondantemente del solfo verde.

306. Quando il gas nitroso non prova una decomposizione completa per l' azione d' una sostanza ossigenabile, esso passa ad un altro stato di combinazione, e prende un carattere particolare; forma così quel gas, ch' è una delle numerose scoperte di Priestley, e ch' io chiamo, coi chimici olandesi, i primi che ne abbiano fatta l' analisi, ossido gasoso d' azoto, o gas ossido d' azoto (1).

La vivacità colla quale questo gas trattiene la combustione, ha fatto supporre, per lungo tempo, che contenesse più ossigeno di quello che il gas nitroso, e per ciò si è creduta giustificata la denominazione di gas nitroso deflogisticato, sotto cui Priestley lo ha fatto conoscere, e che si traduceva dai chimici antiflogistici per gas ni-

(1) Journ. de Phys. tom. XLIII.

troso ossigenato; ma la supposizione sulla quale questa denominazione è stabilita, non può conciliarsi coll' azione dei solfuri e delle altre sostanze ossigenabili che cangiano il gas nitroso in questa specie di gas.

Davy, a cui si dee un importante travaglio su questo gas, lo ha chiamato ossido nitroso; ma questa denominazione non lo distingue che oscuramente del gas nitroso al quale essa è stata data inoltre da Fourcroy, le cui dotte produzioni sono cotanto diffuse ed hanno una così grande autorità nelle scuole. Non vedo la ragione per cui non s' abbia da adottare un nome scelto dai chimici che sono stati i primi a far conoscere le differenze caratteristiche della composizione di questo gas, e ch' è bastantemente propria a denotarlo.

Il gas nitroso, esposto all' azion del ferro e dell' acqua, dei solfuri alcalini, del muriato di stagno non ossidato, dei solfiti di potassa, del gas idrogeno solfurato e fosfurato, dell' ammoniaca e del rame, prova da prima una diminuzione nel suo volume, ed allorchè la diminuzione cessa, si trova esso cangiato in ossido gasoso d' azoto; nello stesso tempo la sostanza che produce questo cangiamento ha ricevuto l' ossigeno, così il solfito di potassa si trova convertito in solfato.

I chimici olandesi dicono che facendo passare

il gas nitroso attraverso il vapor del solfo collocato in un tubo, si cangia in ossido gasoso d'azoto; ma come ho già fatto riflettere, io stesso ho ripetuto questa sperienza senza successo. Secondo Davy, l' acido solforoso liquido non produce cangiamento alcuno nel gas nitroso; io ho ottenuto un risultato contrario. Una picciola circostanza basta talvolta per decidere o per impedire la sua formazione: d'altronde, essa esige un tempo più o meno lungo; talmentechè è cosa facile il rinvenire delle differenze secondo la specie delle osservazioni.

I chimici olandesi stabiliscono che questo gas sia il solo risultato della decomposizione del gas nitroso per mezzo di quelle sostanze che possono togliergli dell'ossigeno, ed eglino pretendono che allorchè vi sia un residuo d'azoto, questo dipenda dal miscuglio che si trovava nel gas che si è sottomesso alla sperienza, e che il gas ossido d' azoto che si era formato, sia stato assorbito in totalità dall' acqua con cui esso era in contatto. In ciò differisco dalla loro opinione.

Nella sperienza di cui ho parlato (304), il gas nitroso messo in contatto colla limatura di ferro ed il solfo, si è ridotto a 0, 44 del suo volume, ed il residuo non ha presentato che le proprietà del gas azoto. Non manca a questa quantità se non la differenza delle gravità specifiche, per dare le proporzioni degli elementi del gas nitroso che sono state determinate da Davy. Il gas nitroso è stato dunque decomposto intieramente

in questa sperienza, e non può restar dubbio che sulla picciolissima porzione che fa la differenza ch' io testè indicai: ma havvi apparenza ch' essa sia dovuta ad un pò d' ammoniaca che ha potuto formarsi.

Il gas ossido d' azoto non solo mantiene accesa una candela, ma rende inoltre il chiarore suo simile all' incirca a quello che produce il gas ossigeno, e fa ancora che un solfanello recentemente estinto vi si riaccenda con vivacità. Secondo i chimici olandesi, il carbone, il fosforo ed il solfo non bruciano in quesro gas, ed il carbon acceso vi si estingue: per lo che conclusero che questo gas non bruciava che a cagione dell' idrogeno che le sostanze combustibili contengono, e con ciò spiegarono la cagione per cui esso servir non poteva alla respirazione, nella quale il carbonio dev' entrare in combinazione coll' ossigeno. Ma Davy ha provato coll' esperienza che la combustione del carbone acceso continuava in questo gas con maggior vivacità che nell' aria atmosferica; che il solfo che non dà che una fiamma azzurra, vi si estingueva, ma che quando esso era in istato di combustione viva, continuava ad abbruciare, prendendo una fiamma color di rosa vivo; che il fosforo acceso vi bruciava con attività come pure un fil d' acciaio fino, avente all' estremità un pezzo di sovero acceso; che, quantunque non possa esso

servire alla respirazione degli animali in cui tale funzione vitale non può soffrire alterazione alcuna, come sono gli uccelli, esso trattiene nondimeno la respirazione dell' uomo, fino ad un certo punto, producendo talvolta dei fenomeni d'eccitazione rimarcabili, e producendo dell'acido carbonico; di modo che l' opinione dei chimici olandesi non può essere sostenuta sotto tale aspetto.

Il gas ossido d' azoto si discioglie con bastante facilità nell' acqua, come ha già osservato Priestley, e viene sprigionato per mezzo dell' ebollizione senza soffrire alterazione alcuna; nondimeno, il suo sapore è leggermente succheroso; non altera il color azzurro vegetabile; non prova alcun cangiamento allorchè si mescola col gas ossigeno o col gas nitroso: gli alcali disciolti nell' acqua non lo assorbono in maggior quantità di quello che farebbe l' acqua sola. Davy ha però osservato ch' essi si combinavano con detto gas allorchè si tenevano in contatto con esso al momento della sua formazione. Il mezzo ch' egli ha impiegato consiste a mescolare la potassa o la soda secca col solfito, nel mentre questo decompone il gas nitroso. Questa combinazione si discioglie nell' acqua, nè sembra disciogliersi nell' alcool; non cangia il sapor degli alcali, e l' ossido gasoso n' è scacciato per mezzo degli acidi e per mezzo d' un calor di 400 gradi di Fahrei-

neit: di manierachè tali proprietà fanno vedere ch' essa è debolissima.

Allorchè si fa passare questo gas attraverso un tubo rovente, esso si decompone, ed il tubo prende il colore del vapor nitroso che in fatti si forma; allorchè questo vapore è stato assorbito, il residuo ha presso a poco le proprietà dell' aria atmosferica: di modo che si può supporre, senza error sensibile, ch' esso abbia le medesime proporzioni, quantunque le dimensioni del gas si trovino un poco diminuite. Ad onta di ciò, l' acido nitrico che si è formato, non arriva, secondo Davy, che ai due decimi del suo peso.

Le commozioni elettriche alterano parimente la natura di questo gas. Secondo i chimici olandesi, esso prova una diminuzione d' un sedicesimo del suo volume: il residuo è ancora simile all' aria atmosferica.

Hanno eglino osservato che se si sottomette all' azione dell' elettricità un miscuglio di gas idrogeno e d' ossido gasoso d' azoto, ha luogo una detonazione. Se l' operazione si fa con una parte di gas idrogeno e tre parti dell' altro gas, tutto l' idrogeno disparisce, ed il residuo ha le proprietà dell' aria atmosferica, per lo che eglino concludono che 300 parti di questo gas ne contengono 50 d' ossigeno, oltre una quantità eguale a quella dell' aria atmosferica; ma eglino non han potuto portare più innanzi le loro conse-

guenze, perchè ignoravano qual fosse il peso specifico del gas ossido d' azoto. Riguardano dunque l' ossido gasoso d' azoto come se occupasse l' ultimo posto nella serie delle sostanze che provengono dalla decomposizione del gas nitroso. Eglino s' appoggiano sulla maggiore affinità, che l' idrogeno mostra per l' ossigeno, relativamente a quella del carbonio, per ispiegare la differenza tra le sue proprietà e quelle del gas nitroso. Davy ha fatto vedere che tale differenza disparisce ad un' alta temperatura, ed ha spiegato i differenti fenomeni che presenta questo gas, specialmente nella sua formazione e nella sua decomposizione, per mezzo delle variazioni ch' egli ha supposte nell' affinità scambievole dei suoi elementi a temperature differenti; ma confesso che queste differenze alternative che si suppongono nell' affinità di due elementi che presentano all' incirca le stesse disposizioni, e che derivate non sono dalle proprietà generali delle sostanze semplici, non mi sembrano che un modo alquanto vago di rappresentare i risultati dell' osservazione.

Secondo le sperienze di questo abile chimico, il peso specifico del gas ossido d' azoto stà a quello dell' ossigeno come 147 a 100, ed egli stabilisce su questo dato, e sui risultati che ha ottenuti dalla sua decomposizione con differenti mezzi, ma specialmente colla decomposizion del

carbone, ch' esso è composto di 63 parti ponderali d' azoto e di 37 d' ossigeno.

Ho cercato pure di verificare il peso specifico di questo gas, e l' ho fatto con eccellenti strumenti, ma il risultato mio s' allontana da quello di Davy. Non ho rinvenuto col gas ossigeno altro rapporto che di 123, 5 a 100. Nulladimeno una parte di questo gas fu assorbita dall' acqua bollita, cioè un ventesimo circa, ed ho fatto già entrare nel calcolo, la correzione che questa quantità esige: forse questo gas non è costante nella composizione sua, ed una tale differenza mi fa per ora adottare con riserva i risultati di Davy.

Il metodo che i chimici olandesi hanno impiegato per analizzare questo gas, di cui essi ne han fatto detonare tre parti con una di gas idrogeno, mi sembra il più facile ed anche il più proprio a far conoscere i suoi elementi, tosto che siasi determinato il suo peso specifico; poichè il residuo può essere analizzato con esattezza, ed io credo essermi assicurato che in questa operazione non si forma quantità alcuna d' acido, come pretende Davy: facendo questa operazione sulla tintura di tornasole, il colore di questo non è stato punto alterato, neppure alla sua superficie. Si può distruggere questo gas con una gran proporzione d' ossigeno, ma mi è sembrato, mercè una sperienza, che la quantità d' azoto impedisse

allora l' intiera combustione dell' ossigeno; talmentechè rimane un'incertezza maggiore di quando s' impiegano le proporzioni indicate dai chimici olandesi.

307. In conseguenza di tali osservazioni, l' ossido gasoso azoto, è una combinazione nella quale l' ossigeno si trova in più picciola proporzione che nel gas nitroso; ma è desso più condensato, perchè prova un' azione più forte per parte dell' azoto.

Mi sembra che siffatte circostanze rendano ragione delle proprietà caratteristiche di questo gas, le quali riferire si possono alle due classi seguenti.

1.° L' ossigeno essendo sottomesso ad un' affinità più potente di quella con cui ritrovasi nel gas nitroso, dee opporre maggior resistenza all' azione delle sostanze che tendono a combinarsi con esso, nel mentre che la costituzione del gas ossido d' azoto non è sollecitato a cangiare; infatti, il gas ossido d' azoto non brucia nè il carbone, nè il solfo, e neppure il fosforo che non è inalzato ad un' alta temperatura: non può trattenere che difficilmente la respirazione, quantunque l' ossigeno vi sia in maggior proporzione che nell' aria atmosferica. Ho sperimentato che esso non veniva punto alterato dall' azione d' un miscuglio umettato di solfo, e di limatura di ferro, a cui l' ho lasciato esposto per lungo

tempo, miscuglio che decompone intieramente il gas nitroso. E' per conseguenza cosa indubitata ch' esso resiste molto più alla sua decomposizione in una temperatura bassa, di quello che resista il gas nitroso (304).

2.° Al contrario, allorchè prova l' azion del calore, si decompone più facilmente che il gas nitroso, perchè l' espansione, che n' è l' effetto, tende a rendere lo stato naturale ai due gas che lo compongono e che vi si trovano condensati, mentre tale espansione poco affetta il gas nitroso i cui elementi sono poco condensati: per ciò gli elementi del gas ossido d' azoto si dividono; una parte riprende lo stato di gas nitroso; l' altra parte si riduce in gas ossigeno ed in gas azoto, all' incirca nelle proporzioni dell' aria atmosferica.

L' azion successiva dell' elettricità, produce lo stesso cangiamento, come in molte altre circostanze.

Se, per conseguenza, l' azione del calore e dell' elettricità concorre con quella d' una sostanza ossigenabile, il gas ossido d' azoto dee cedere più facilmente il suo ossigeno che il gas nitroso, e produrre, secondo la quantità che se ne trova in uno stesso volume e la rapidità della sua decomposizione, delle apparenze che s'approssimano a quelle del gas ossigeno.

308. L' azoto presenta dunque, coll' ossigeno, due termini di saturazione, ne' quali la conden-

sazione si trova più considerabile che negli altri gradi di saturazione come si è notato in molte combinazioni (196). Nell'uno, la saturazione reciproca sembra produrre uno stato neutro: quest'è il gas ossido d'azoto; nell'altro è l'ossjgeno che domina, e che comunica le sue proprietà caratteristiche all'acido nitrico; ma questo esige il concorso dell'azione dell'acqua per isolarsi.

Tra queste due combinazioni si trovano il vapor nitroso ed il gas nitroso: il primo può ricevere delle proporzioni variabilissime; ma il gas nitroso ha forse delle proporzioni costanti, o ci sono forse degli stati intermediarj tra il gas ossido d'azoto ed esso? Io sono per quest'ultima alternativa, quantunque il gas nitroso, formato in circostanze differenti, m'abbia sembrato avere una composizione bastantemente uniforme; ma le variazioni nei suoi elementi mi sembrano esser provate specialmente coi mezzi di decomposizione.

Allorchè si sottomette il gas nitroso puro all'azione dei solfuri alcalini, e che si è fatta la prova col solfato di ferro, si ha sempre un residuo che non è solubile nell'acqua, e che per conseguenza non è gas ossido d'azoto. Lo stesso gas nitroso che non aveva dato ch'un residuo di $1/37$ col solfato di ferro, ne ha lasciato $1/2$. col solfuro di potassa: bisogna dunque che una parte di gas nitroso provi una decomposizione totale, mentre un altra si cangia in ossido gasoso d'azoto.

La decomposizion totale ha luogo, quando si fa agire il miscuglio umettato di solfo e di limatura di ferro, e quando si sottomette il gas nitroso ad un' azione abbastanza continuata dell' elettricità col contatto d' un metallo. Ma puossi mai suppore in tali circostanze, che ciascuna molecola di gas nitroso ceda successivamente tutto il suo ossigeno, e ne provi in un istante separazione completa? Sarebbe lo stesso che dire che in una sostanza igrometrica, ch' è nello stato umido, ciascuna molecola igrometrica cede successivamente tutta l' acqua ch' essa teneva in dissoluzione, e passa dall' umidità estrema alla maggior secchezza, ovvero che in un corpo che si riscalda, il calorico porta in un istante ciascuna molecola alla più alta temperatura.

L' osservazione di tutti i fenomeni chimici ci fa vedere che l' azion chimica è progressiva, finattantochè si presentino degli ostacoli che necessitano la sua accumulazione a doverli superare.

Mi sembra dunque probabile che la decomposizione del gas nitroso sia successiva, fino all' epoca della produzione del gas ossido d' azoto, allorchè le circostanze gli permettono di formarsi. Colà si trova un intervallo che separa il gas nitroso dal gas ossido d' azoto, il quale prende una costituzione particolare. Se la forza che decompone il gas nitroso è bastantemente energica,

il gas ossido d' azoto non può formarsi; ma tostochè ha esso potuto ricevere la sua costituzione, essa forza lo garantisce contro le cause che avrebbero potuto continuare la decomposizione del gas nitroso, finattantochè perda i suoi vantaggi mercè un' elevazione di temperatura.

Priestley, ed i chimici olandesi che hanno osservato l' effetto della limatura di ferro e del solfo sul gas nitroso, pensano che il residuo d' azoto che hanno ottenuto, si trovasse già nel gas nitroso da essi impiegato, di maniera che il gas ossido d'azoto che si è formato fosse il solo che venisse assorbito intieramente dall' acqua colla quale si è trovato in contatto. Per conseguenza, eglino non distinguono la maniera con cui il solfo ed il ferro agiscono, da quella dei solfuri alcalini; ma io mi sono servito nella sperienza di cui ho già fatto menzione, d' un gas nitroso che non lasciava alcun residuo importante colla dissoluzione di solfato di ferro: di maniera che non si dee attribuire che alla sua decomposizione il residuo d' azoto di 0,44 che ho otttenuto.

Quanto poi alla formazione del gas ossido di azoto che non ha avuto luogo nella mia sperienza, attribuisco la differenza dei nostri risultati al non aver io impiegato che pochissima acqua nella mia prova. Allorchè si diluisce il miscuglio di solfo e di ferro con una certa quantità d' acqua, l' intervento di quest' acqua dee rendere l' azione

sua sul gas più debole, ed allora questo miscuglio può produrre degli effetti analoghi a quelli dei solfuri alcalini. Nondimeno si è sempre trovato una differenza nella quantità del residuo, la quale è molto più considerabile col ferro e col solfo, come si può assicurarsene comparando i risultati di tutte le sperienze che si trovano descritte. I chimici olandesi valutano il residuo ad un quarto del volume primitivo del gas nitroso.

Le sostanze che producono del gas ossido d'azoto, decompongono ancora in parte il gas nitroso; da ciò viene che si trova un residuo che sorpassa quello che si ottiene, disciogliendo il gas nitroso per mezzo del solfato di ferro.

Io mi sono altresì servito dell'azione del solfato di ferro, per esaminare ciò che accadeva nel cominciamento dell'azione d'un solfuro sul gas nitroso. Io l'ho preso all'epoca in cui aveva provato una diminuzione del sesto circa del suo volume. Agitato con l'acqua, ha provato una leggera diminuzione, di modo che si era già formato del gas ossido d'azoto; dopo ciò, ha lasciato un residuo che era quasi doppio di quello che avrebbe dato lo stesso gas prima dell'azione del solfuro.

Questa decomposizione immediata del gas nitroso dee variare secondo l'energia di ciascun mezzo che s'impiega, e secondo le circostanze che la favoriscono.

309. Allorchè i metalli decompongono l'acido

nitrico, producono essi del gas nitroso e del gas ossido d' azoto, oppure un miscuglio di tutti due, secondo l' energia ch' è loro propria, ed anche secondo le circostanze che accompagnano la loro azione. Il zinco e lo stagno, che hanno la proprietà di decomporre l' acqua per la forte azione ch'essi esercitano sull' ossigeno, non producono che dell' ossido gasoso, specialmente quando l' azione loro non è vivissima, e che l' acido è diluito in una certa quantità d' acqua; ma quando quest' acido è concentrato, il gas che si sprigiona contiene una picciola proporzione di gas nitroso, specialmente quando agisce sullo zinco. I chimici olandesi stabiliscono come un fatto generale, che i metalli che decompongono l' acqua, formano del gas nitroso, allorchè l' acido è concentratissimo, e che al contrario essi danno origine al gas ossido d' azoto, allorchè l' acido è unito con una certa quantità d' acqua. Eglino pretendono che allora l' acqua sia decomposta dal metallo, e che il suo idrogeno decomponga il gas nitroso per formare dell'acqua con una porzione del suo ossigeno. Quest' è attribuire ad una causa stessa, ed in eguali circostanze, due effetti opposti, la composizione cioè, e la decomposizione dell' acqua. D' altronde, io mi sono assicurato che nello stato di maggior concentrazione dell'acido, il gas ossido d'azoto era egualmente quello che si formava, e se nello stesso

tempo si svolge una piccola porzione di gas nitroso, ciò non mi sembra dipendere che dall' esser vivissima l' azione, e necessariamente ineguali ssima, per lo che il poco gas nitroso che si forma, se ne fugge. Questa vivacità d' azione produce ancora un altro effetto; il gas ossido d' azoto che si ottiene, si trova mescolato con una proporzione più o meno grande di gas azoto, che proviene al contrario dall' essersi decomposta intieramente una porzione dell' acido nitrico. Allorchè adunque si vuol ottenere il gas ossido d' azoto nello stato di purità, per mezzo dello zinco e dello stagno, conviene impiegare un acido debole, affinchè l' azione sia limitata regolarmente alla produzione di questo gas, e non al punto di somministrare l' acqua necessaria alla sua composizione. Una porzione dell' acqua è nondimeno decomposta, per la stessa azione energica che produce il gas ossido d'azoto, come lo dimostra l' ammoniaca, che accompagna sempre la sua formazione; ma questi sono due prodotti simultanei.

Il ferro produce del gas nitroso e del gas ossido d' azoto, o piuttosto un miscuglio variabile dei due gas, e sembra che specialmente la sua proporzione e lo stato di divisione sieno quelli che determinino la natura del suo prodotto. Mi è sembrato che la concentrazione dell' acido avesse molto meno influenza, e non ho osservato, come

viene asserito dai chimici olandesi, che non ottenesse che del gas nitroso, allorchè l'acido era concentratissimo. Un mezzo d'ottenere una gran quantità di gas ossido d'azoto, coll'intermezzo del ferro, si è quello di gettare della limatura di questo metallo sopra una dissoluzione nitrica preparata innanzi. Tosto ne nasce una viva effervescenza; si svolge molto gas ossido d'azoto, ed il ferro passa allo stato di ossido nero.

Io non so qual sia, in questa circostanza, la causa dell'energia con cui il ferro agisce; ma, ciò che ne può essere una prova, si è che havvi nello stesso tempo una produzione considerabile d'ammoniaca.

Gli altri metalli, quali sono il bismuto, il piombo, il rame, il mercurio e l'argento, non danno in tutte le circostanze che del gas nitroso, nè si osserva nello stesso tempo produzione alcuna d'ammoniaca, neppure col bismuto, quantunque produca un viva effervescenza, mentre all'opposto i primi ne formano una quantità ch'è talvolta considerabile.

310. Da ciò si vede che il gas ossido d'azoto può trar la sua origine, 1° dal gas nitroso, allorchè una sostanza può toglierli una parte del suo ossigeno, senza esercitare però un'azione abbastanza viva per produrre un'intiera decomposizione; 2° dall'azione immediata d'un metallo sull'acido nitrico, allorchè questo metallo ha

per se stesso abbastanza potenza per ispingere la decomposizione dell' acido al termine necessario. Allora si forma sempre dell' ammoniaca, ch' è egualmente un prodotto d' un dato grado necessario d' azione.

Havvi un' altra circostanza ancora, in cui il gas ossido d' azoto è prodotto; ciò ha luogo nella decomposizione del nitrato d'ammoniaca per mezzo del calore, come è già da gran tempo che l' ho fatto vedere (1). Con questo mezzo si ottiene quello che si destina alle sperienze oggigiorno cotanto moltiplicate sugli effetti singolari che talvolta s' ottengono respirandolo. In questa decomposizione, l' idrogeno dell' ammoniaca si combina coll' eccesso dell' ossigeno dell' acido nitrico, e produce dell' acqua: di maniera che, per un effetto di circostanze differenti, havvi decomposizione di acqua, quando questo gas è formato per l' azione dei metalli sull' acido nitrico, ed in tal caso è desso una conseguenza della formazione dell' acqua. Egli è così che l' ammoniaca dà talvolta origine al gas nitroso, ed in altre circostanze, al contrario, essa proviene dalla decomposizione del gas nitroso (2): nuovo esempio della circospezione con cui giudicar si dee dell' affinità d' una sostanza dai prodotti d' un

(1) Mém. de l'Acad. des Sciences, 1785.

(2) Séances des Ecoles Normales.

operazione, nella quale l' azion chimica è involta in siffatte condizioni che possono modificarne gli effetti.

I risultati di questa operazione, che sono stati analizzati con molta diligenza da Davy, presentano alcune varietà, secondo le circostanze. Se la decomposizione si fa troppo rapidamente, il gas che si ottiene è in parte gas nitroso, appunto come abbiamo veduto accadere allorchè i metalli decomponevano troppo rapidamente l' acido nitrico, e la condizione che importa di attentamente osservare, quando si voglia ottenerlo in uno stato di purità, si è la temperatura che non dev' essere che sufficiente per la decomposizione del nitrato d' ammoniaca.

311. Il gas nitroso, combinandosi coll' ossigeno per riprodurre l' acido nitrico, esige delle proporzioni d' ossigeno che variano molto, secondo le circostanze nelle quali si forma questa combinazione, e che fanno che l' acido che si riproduce sia più o meno lontanato dallo stato d' acido nitrico, o che contenga più o meno gas nitroso.

Lavoisier che non fece attenzione a questa differenza, cercò di determinare le proporzioni di ossigeno e di gas nitroso che si combinano per formare l' acido nitrico, e concluse dalle sue sperienze, che il gas nitroso vi si trovava coll' ossigeno, nel rapporto di 69 a 40. Da ciò si è

dedotto la proporzion d' ossigeno ch' era assorbito per mezzo del gas nitroso, nella sperienza dell' aria per mezzo dell' eudiometro di Fontana, e Humbold ha cercato di ricondurre i risultati a questo termine sottraendo dal volume del residuo una quantità di gas azoto, ch' egli supponeva trovarsi sempre mescolata col gas nitroso; ma tale supposizione non è fondata, poichè il gas nitroso, preparato con sufficiente precauzione, è assorbito quasi senza lasciar residuo, sia per mezzo del solfato, che per mezzo del gas muriato ossigenato.

Nondimeno Fontana e Inghenouse hanno osservato ch' un gran numero di circostanze potevano aumentare, o diminuire gli effetti del gas nitroso, e Cavendish ne ha determinato parecchie con quella precisione che lo caratterizza (249). Aggiugnerò qui il risultato di alcune sperienze ch' ho fatte su quest' oggetto.

Per fare la combinazione del gas ossigeno e del gas nitroso, conviene impiegare un gas nitroso che sia stato preparato in modo che l' aria atmosferica non possa mescolarvisi, e ciò affine di non confondere gli effetti che risulterebbero da questo miscuglio. Bisogna mettere adunque con l' acido il rame (ch' è la sostanza ch' ordinariamente s' impiega) in una boccia che deve essere empita intieramente di liquido.

Quando il gas nitroso è il primo ad esser

messo nel tubo in cui si fa il miscuglio, si ottiene un assorbimento molto più considerabile: 46 misure di gas nitroso, mescolate in cotal guisa con 15 misure successive di gas ossigeno non hanno lasciato che due misure, e questo residuo assoggettato alla prova nell' eudiometro di Volta col gas idrogeno, ha detonato e lasciato un residuo che indicava appena una misura. Si vede ancora da questa sperienza, quanto poco è fondata la supposizione d' un residuo lasciato dal gas nitroso. Qui non si è avuto il sessantesimo del volume dei due gas, quantità così picciola che non può servire a stabilir alcun risultato. Il gas ossigeno ha dovuto contribuirvi per una picciola parte, e l' acqua nella quale l' operazion si è fatta, ha potuto somministrare il resto o all' incirca. Il gas nitroso dee dunque essere riguardato come quello che si combina intieramente col gas ossigeno, allorchè l' uno e l' altro sono puri; ma le loro proporzioni possono variare a cagione di differenti circostanze.

Dodici misure di gas ossigeno, collocate prima nello stesso vaso, non ne hanno assorbito che 24 di gas nitroso; di maniera che in questa occasione, l' acido che si è formato, conteneva meno gas nitroso. Queste due sperienze sono state fatte con un cilindro d' un diametro considerabile: 3 misure di gas ossigeno collocate nel tubo stretto che forma l' eudiometro di Fontana,

non hanno assorbito che circa 5 misure di gas nitroso; per conseguenza gli stessi gas danno dei prodotti molto differenti, secondo l' ordine nel quale essi s' introducono, e secondo le dimensioni del vaso nel quale si fa il miscuglio: l' agitazione che s' impiega e la temperatura hanno ancora una influenza sul risultato. In fine l' acqua che s' impiega può farlo variare, e se essa contiene un carbonato il cui acido carbonico, come ha osservato Humbold stesso, possa sprigionarsi e combinarsi colla parte gasosa, allora il residuo può aumentare.

Se in luogo di gas ossigeno, s' impiegano nel miscuglio, delle proporzioni determinate di gas azoto e di gas ossigeno, si osserva che variano, secondo esse proporzioni, le quantità del gas nitroso: di modo che fa d' uopo tanto maggior copia di gas ossigeno quant' è maggiore la proporzione del gas azoto e quanto la diminuzione di volume relativa alla quantità d' ossigeno è più picciola. Ciò dipende perchè l' azoto ritiene in istato di gas una porzione di gas nitroso, ed anche di gas ossigeno, quantità che aumenta colla quantità sua. Si vede adunque quanto siano fallaci le induzioni che trar si vogliono dall' azione del gas nitroso sull' aria atmosferica, per determinare le proporzioni di gas ossigeno che vi si trovano (249).

L' ineguaglianza degli effetti del gas nitroso

dipende, 1.° dal tenere l' acido che si forma, più o meno gas nitroso in dissoluzione secondo le circostanze; 2.° dai gas che possono sprigionarsi dall' acqua; 3.° dall' azione per mezzo della quale il residuo ritiene una porzione di gas nitroso, e probabilmente di gas ossigeno.

Ad onta di cotante cause d' incertezza, Davy si è servito dell' assorbimento del gas ossigeno per mezzo del gas nitroso, per determinare la composizione dell' acido nitrico; ma egli ha esaminato il liquido prodotto, ha calcolato il gas nitroso ch' esso teneva in dissoluzione, ed è giunto con un mezzo faticoso e ch' esigeva tutta la sua esattezza e pazienza a riconoscere le proporzioni di queste due sostanze nei differenti stati dell' acido.

Si può facilmente determinare la quantità dell' ossigeno che forma la differenza del gas nitroso e dell' acido nitrico, partendosi dalle proporzioni note del gas ossigeno e del gas azoto, che compongono il gas nitroso (304) non men che dalla formazione dell' acido nitrico per mezzo dell' azione dell' elettricità. Il gas nitroso contiene 44 parti ponderali d' azoto e 56 d' ossigeno: nella seconda sperienza, per mezzo della quale Cavendish ha formato l'acido nitrico, colla combinazione immediata dell' azoto e dell' ossigeno (combinazione che convien preferire, perchè è dessa quella che dà la maggior proporzione

d' ossigeno, e che per conseguenza l'acido vi riteneva meno gas nitroso estraneo alla sua composizione) la proporzion dell' ossigeno stava a quella dell' azoto, come 253 a 100.

Ma se si prendono i pesi di questi gas, in luogo del loro volume, si trova che 100 parti d' acido nitrico sono formate all' incirca di 25 d' azoto e di 75 d' ossigeno.

L' acido che ha formato Cavendish non poteva essere intieramente nello stato d' acido nitrico, come egli stesso l' osserva: doveva tenere in dissoluzione un po' di gas nitroso; ma questa differenza non può apportarne ch' una picciolissima nelle proporzioni, come fece vedere Davy.

Mi sembra dunque che si possa adottare tale valutazione non come rigorosa, ma come un' approssimazione che basta per la spiegazione della maggior parte dei fenomeni.

312. Allorchè i nitrati sono esposti ad un forte calore, gli elementi dell' acido pervengono ad un grado di tensione che li separa dalla base alcalina; prendono essi a quest' alta temperatura, tutto il calorico che conviene a ciascuno di essi: si separano adunque, o non si trovano più che in quel debole stato di combinazione che costituisce la dissoluzione. Ma alcuni nitrati lasciano sprigionare da prima una porzione più o meno considerabile d'acido nitrico: vi è apparenza che ciò segua in ragione dell' acqua ch' essi ritengono più fortemente che gli altri, e di cui l' azione

mantiene l'acido col quale essa si volatilizza (303).

Quando in tal guisa si decompone l'acido nitrico, il gas ossigeno è quello che quasi solo si svolge a principio, perchè è desso che domina nella combinazione, e perchè l'eccesso suo dee cedere più facilmente alle forze che tendono a distruggerla. Con ciò i nitrati si cangiano in nitriti. Alcune sperienze di Priestley sembrano provare che questi hanno la facoltà di attrarre l'ossigeno dall'aria atmosferica. Si può congetturare che il nitrito di calce, cangiato per tal modo in nitrato, in forza dell'azione del fuoco, debba la proprietà fosforescente, che gli ha fatto dare il nome di fosforo di Balduin, a quest' azione sull' ossigeno dell' atmosfera.

L'acido nitroso, che forma così i nitriti, non dev' essere confuso con quello che proviene dalla saturazione dell' acido nitrico per mezzo del gas nitroso. Nell'ultimo, il gas nitroso conserva uno stato differente di condensazione; esso costituisce una sostanza particolare, di maniera ch'esso viene eliminato in forza della sua elasticità, dalla debole combinazione che forma per mezzo delle sostanze ch'entrano in più energica combinazione coll' acido nitrico: in questa guisa gli alcali lo scacciano, l'acqua stessa ne elimina una parte, di modo che non può restarvene ch' una certa proporzione, secondo la quantità dell' acqua, e secondo la temperatura (302). La differenza di

costituzione che distingue questi due acidi appartiene nullostante ad una circostanza sì leggera, che se si versa un acido sopra un nitrito, se ne svolge del gas nitroso, o piuttosto un vapor nitroso, simile a quello che si forma per l'unione dell' acido nitrico e del gas nitroso.

Il primo di questi acidi non può adunque produrre dei nitriti, e la sua proporzione va soggetta a delle grandi variazioni, secondo le circostanze. Non conviene se non all' acido che forma i nitriti la denominazione di acido nitroso, come osserva benissimo Chenevix, e sarebbe conveniente di non indicare la dissoluzione del gas nitroso nell' acido nitrico, che per via di qualche indizio che servisse a farla distinguere: diam, per esempio, che questo indizio sia il colore. In tal guisa basterebbe denotare l' acido nitrico cogli aggiunti giallo, più o meno carico, rutilante, ec.

313. Se si paragona l' affinità dell' azoto con quella dell' idrogeno per l' ossigeno, si può formare un' idea della causa che produce le differenze che esistono tra le loro combinazioni. Fra tutte quelle dell' azoto, il gas ossido d' azoto è quella nella quale le proprietà scambievoli si trovano più completamente saturate. Questo gas si discioglie nell' acqua, e non le comunica quasi alcuna qualità sensibile; è senza odore; non ha che un sapore leggermente zuccherato, non è alterato nè dal gas nitroso, nè dal gas ossigeno

e neppure dalle sostanze che tendono fortemente ad ossigenarsi, mentre la temperatura punto non cangia. Può sotto questo rapporto venir esso comparato all' acqua, i cui due elementi sono egualmente in uno stato di saturazione. Ora, non occorrendo che 15 parti ponderali d' idrogeno per produrre 100 parti d' acqua, ed occorrendo una quantità quasi doppia d' azoto per saturare una parte d' ossigeno, ne segue che l' azoto esercita sopra l' ossigeno un' affinità molto inferiore a quella dell' idrogeno.

Segue pure da ciò che l' azoto dee produrre, collo stesso grado di saturazione, una condensazione molto minore: in fatti, il gas ossido d' azoto è ancora un gas permanente. Ne risulta ancora che questa combinazione non dev' essere separata che per piccioli intervalli dalle altre combinazioni possibili dell' azoto e dell' ossigeno, mentre la forte condensazione che quella dell'idrogeno prova, non può permettere se non la formazion dell' acqua (208).

Con una maggior proporzione d' ossigeno si ha il gas nitroso, nel quale la condensazione è molto meno considerabile, ed il quale cede facilmente una parte del suo ossigeno per passare allo stato di gas ossido d' azoto, ch' è più costante. Ma abbiamo veduto che la differenza di condensazione è la causa stessa che rende il gas ossido d' azoto molto più facile a decomporsi in

una elevazione di temperatura, la quale tende a rendere lo stato naturale a' suoi elementi, di maniera che produce allora col solfo, il fosforo ed il carbone, i fenomeni della combustione, mentre il gas nitroso, in cui gli elementi sono poco condensati, conserva più facilmente la sua costituzione in questa circostanza (307).

Il gas nitroso, appunto perchè non ha che una debole condensazione, può facilmente entrare in combinazione coll' ossigeno, ed in proporzioni svariatissime; ma conserva lo stato gasoso formando il vapor nitroso. Non è se non che in forza dell' azion dell' acqua, che il vapor nitroso può ridurre il gas nitroso in acido nitrico, separandolo dalla parte superflua del gas ossigeno o del gas nitroso (303). Con tutto ciò, quantunque l' acqua eserciti la sua azione sulle proporzioni determinate che formano l'acido nitrico, questo può disciogliere una proporzione variabile di gas nitroso, perchè l' ossigeno vi si trova lontano dall' essere saturato d' azoto, e forma con ciò l' acido giallo o rutilante.

Risulta da quanto si è detto, che la porzione d' ossigeno che fa la differenza tra l' ossido gasoso e l' acido nitrico, è quella che produce gli effetti dell' acidità; ma siccome l' ossigeno non vi è che debolmente ritenuto, così esso ne cede facilmente una porzione alle sostanze che tendono ad ossigenarsi, e passa allo stato di gas

nitroso, allorchè l' azione di questa sostanza è debole, o passa a quello di gas ossido d' azoto. Non è lo stesso, allorchè l' acido è combinato con una base; resiste allora alla sua decomposizione, per la forza risultante della combinazione, finattantochè questa forza venga distrutta o per mezzo del calore, o per un concorso d' affinità. Nell' azion dell' acido nitrico, non havvi che l' affinità dell'azoto e quella dell' acqua, che tendano alla sua conservazione: in un nitrato, l'energia dell' acidità, ch' è dovuta all' ossigeno, diventa una forza addizionale (185).

Quando l' acido nitrico è impegnato in una base, le altre sostanze producono, per la loro azione, differenti effetti, secondo il loro carattere. Se sono degli acidi che portano la loro azione sulla base, essi agiscono secondo la loro quantità rispettiva, la loro capacità di saturazione, la loro fissezza o la loro volatilità. L'acido nitrico si separa, se la temperatura ve lo obbliga; e se ritiene acqua bastante, si mantiene in tale stato: altrimenti forma il vapor nitroso il quale poi lo riproduce, allorchè l' acqua può concorrere alla condensazione.

Ma se v' è una sostanza ossigenabile che eserciti l' azione sua, conviene che la temperatura sia abbastanza inalzata perchè gli elementi dell' acido nitrico provino una dilatazione ch' indebolisca la forza risultante della base alcalina, ed allora eser-

citandosi l' azione sui suoi elementi, ancora assai condensati, produce una decomposizione più completa che nell' acido nitrico semplicemente combinato con l' acqua: contuttociò gli effetti variano secondo la forza che li produce. Una parte di zolfo, con quattro di nitrato di potassa, svolge molto gas nitroso (1). L' ossido d' arsenico agisce nello stesso modo, ed è probabile che il fosforo, in picciola quantità, potesse produrre lo stesso effetto. Il carbone in grande proporzione produce una specie di gas infiammabile (304). Si potrebbero ottenere dei risultati svariatissimi, secondo la differenza delle sostanze e delle loro proporzioni. Talvolta l' elevazione di temperatura sprigiona una porzione dell' ossigeno, anche senza che sia entrato in combinazione, ma si trova ridotto allo stato elastico, di modo che se ne trova sovente una porzione confusa col gas che si è sprigionato.

314. Tutte le combinazioni dell' azoto coll' ossigeno, ritengono la maggior parte del calorico che conteneva il gas ossigeno, di modo che quando si ricompone l' acido coll' unione del gas ossigeno e del gas nitroso, si sprigiona pochissimo calorico come lo hanno sperimentato nel calorimetro, Laplace e Lavoisier. Ciò che prova poi che il gas nitroso medesimo conteneva molto calorico,

(1) Mém. de l'Acad. 1781.

si è che gli effetti che producono i nitrati, fanno vedere che tutto l' ossigeno ch' entra nella composizione dell'acido, non viene privato che di una picciola porzione di calorico, che appartiene al gas ossigeno, e che riprende allorchè esso si svolge dai nitrati, per la sola azione del calore.

Gli effetti della detonazione dei nitrati sono dovuti all' espansione prodotta dal calorico, che forma la differenza dell' ossigeno combinato colle basi che la producono, e dello stesso ossigeno combinato coll' azoto. Si spiegano con ciò gli effetti della polvere da scoppio, e la ragione della sua composizione. Essa dee avere un pò di zolfo, perchè questa sostanza, più volatile e più facilmente combustibile del carbone dee facilitare l' infiammazione di questo; ma quantunque il calore che se ne svolge, sia molto più intenso, la combustione del solfo non produrrebbe che un solfato, sostanza fissa, o molto più difficilmente dilatabile dell' acido carbonico. Non occorre adunque che una picciola proporzione di solfo che produca il primo effetto, o che aumenta la temperatura; la violenza dell' espansione dev' essere principalmente dovuta alla produzione dell' acido carbonico e del gas azoto, in ragione della loro quantità rispettiva.

Molti fisici hanno attribuito all' acqua ridotta in vapori, tutti gli effetti della polvere da scop-

pio, che sono dovuti all' espansione, e che, come Rumford l' ha fatto vedere, sono molto più considerabili di quello che lo avesse creduto Robin.

Ma ognuno può convincersi con un calcolo facile, come ha osservato Laplace, che il calore ch' è prodotto dalla detonazione del nitro, è ben lungi dall' esser sufficiente per l' espansione che esso può produrre vaporizzando l' acqua, qualunque sia la quantità che se ne supponga nella polvere, per ispiegarne gli effetti. Sono essi principalmente dovuti alla tensione elastica dell' acido carbonico ch' è messo in libertà, o piuttosto a quella dell' ossigeno ch' entra nella sua composizione, come pure a quella del gas azoto ed all' accrescimento di tale tensione per mezzo del calore che si sprigiona. La quantità d' acqua che poteva esistere, o quella ancora ch' è stata formata, non vi può contribuire che per una picciolissima parte.

L' acido carbonico che produce la detonazione, non è punto in combinazione in tale fenomeno; esso si ritrova nello stato gasoso, essendochè la temperatura è troppo inalzata perchè possa combinarsi coll' alcali: ciò che spiega un' osservazione di Rumford. Avendo egli fatto detonare, in un vaso chiuso, una picciola quantità di polvere, ed avendo aperto questo vaso dopo il raffreddamento, non s' intese che un picciolo sibilo che annunciava poco gas; il che lo condusse ad ispiegare

la detonazione come operata da una causa diversa da quella della produzione del gas. Durante il raffreddamento, l' acido carbonico si era combinato con la potassa. Io spiego con ciò un' altra osservazione di Cruickshank (1). Avendo esaminato la materia che rimane dopo l' esplosione della polvere, trovò egli *che rimaneva un composto di potassa, unita ad una picciola quantità d' acido carbonico, di solfato di potassa, con una picciola proporzione di solfuro di potassa, e di carbon non consumato*. L' acido carbonico ch' era stato prodotto, non s' era fissato che in picciola quantità in questa materia.

CAPITOLO III.

Dell' acido muriatico ossigenato e sur-ossigenato.

315. L' acido muriatico ossigenato, composto di due elementi volatili, quantunque con un differente grado d' elasticità, non dee la sua esistenza che all' azion d' una debole affinità, e nondimeno i due elementi di cui è composto, sono dotati delle proprietà di formare delle combinazioni energiche, con un gran numero di altre sostanze.

(1) Bibl. Britan. tom. XVI, p. 72.

L' acido muriatico esercita sull' ossigeno una azione troppo debole, per contrabbilanciare la forza di elasticità ch' ha esso nello stato di gas, nè si può produrlo che pel concorso delle forze che tendono a dare lo stato elastico all' acido muriatico, e nello stesso tempo all' ossigeno condensato in alcune sostanze.

Lo stato di dilatazione nel quale si trovano gli elementi di quest' acido, e la debolezza della loro unione, lo rendono adunque poco atto a formare delle combinazioni stabili, e la maggior parte delle sostanze che possono combinarsi di preferenza, o con l' acido muriatico, o con l' ossigeno, od anche con tutti due, lo decompongono e si uniscono o con uno dei suoi elementi o con tutti, cangiando il loro stato per mezzo della condensazione. Quest' è ciò che accade colla maggior parte delle sostanze ossigenabili che s' impossessano dell' ossigeno, talvolta senza toccare l' acido muriatico, talvolta combinandosi da prima coll' ossigeno, poscia coll' acido muriatico (1); ma quando una sostanza s' unisce coi due elementi senza separarli, l' acido muriatico ossigenato può passar subitamente ad uno stato differentissimo, oppure questo cangiamento segue delle gradazioni, secondo l' energia della forza che lo produce. In fine, l' ossigeno conserva

(1) Mém. de l'Acad. des Sciences, 1785.

nell' acido muriatico ossigenato, il calorico che appartiene al gas ossigeno, tanto almeno, quanto ne conserva nell' acido nitrico. Queste considerazioni debbono servir di guida nella spiegazione di tutti i fenomeni che dovuti sono all' azione dell' acido muriatico ossigenato, nei quali conviene distinguere quelli che sono dovuti all' azione dell' acido muriatico ossigenato, e quelli non meno che sono dovuti alla combinazione di quest' acido con una base, non che quelli che prodotti sono in forza della sua decomposizione, e mercè la combinazione dei suoi elementi.

L' acido muriatico ossigenato ha, sì nell' uno che nell' altro effetto che produce, molte relazioni col gas nitroso; ma si può trovare nella loro composizione, la ragione delle differenze che li distinguono: il gas nitroso, formato di due sostanze che hanno l' una e l' altra molta elasticità, ne conserva una considerabile, nè si discioglie che in picciola proporzione nell' acqua, e non ha sensibilmente nelle proporzioni che lo compongono, alcuna qualità acida: il gas muriatico ossigenato, di cui uno degli elementi ha molto meno disposizione elastica, si discioglie più facilmente nell' acqua. Nondimeno esso non ha che una debole affinità per questo liquido, poichè se ne separa in gran parte pel freddo e prende allora lo stato solido e cristallino: di maniera che, anzi che la forza dell' azione dell'

acqua, è piuttosto la debolezza di disposizione elastica, quella che produce quest' unione. E siccome uno dei suoi due elementi è naturalmente acido, e l' altro porta l'acidità nelle sostanze colle quali si combina, quando non prova una troppo grande saturazione, così esso ha un' azione molto più viva sugli alcali che sul gas nitroso; ma questi lo condensano più o meno, e cangiano la sua azione chimica, di modo che gli effetti variano secondo lo stato di condensazione nel quale esso è ridotto. Queste alternative facili nella potenza dell' acidità, ne rendono gli effetti molto più instabili e più difficili da distinguersi di quelli degli acidi che sono più costanti nella loro costituzione.

Gli alcali possono dunque combinarsi coll' acido muriatico ossigenato di cui fanno disparire l' odor vivo, e ne distruggono il colore; ma forma con essi un' altra specie di combinazione, provando esso medesimo il cangiamento che lo costituisce sur-ossigenato.

Si debbono adunque distinguer i muriati ossigenati dai muriati sur-ossigenati. Chenevix, che è poco che ha pubblicato delle osservazioni interessantissime, delle quali m' approfitterò aggiungendovi qualche mia riflessione (1), dà a quest' ultime combinazioni il nome di per-ossigenate,

(1) Trans. philos. 1802.

nome che ha il vantaggio di essere intieramente tratto dalla stessa lingua.

Siccome i muriati ossigenati non offrono indizio alcuno di saturazione, e siccome l'acido, e particolarmente l'ossigeno, vi provano dei gradi successivi ed indeterminati di condensazione, così la denominazione colla quale essi si denotano non dev'essere ricevuta che con quel senso indeterminato che si ritrova nella stessa combinazione.

Questa mobilità di costituzione impedisce egualmente di riconoscere, nelle combinazioni dell' acido muriatico ossigenato, o sur-ossigenato, i rapporti tra le proprietà delle combinazioni, e quelle dei loro elementi, proprietà che possono seguirsi nelle combinazioni degli altri acidi colle basi alcaline. In queste, bisogna limitarsi a verificare le proprietà delle combinazioni, per prevederne e spiegarne gli effetti; ma non si possono farle entrare che con riserva nelle considerazioni generali sull'acidità e sull'alcalinità.

316. L'acido muriatico ossigenato agisce con maggiore energia per mezzo de'suoi elementi, vale a dire ch'esso è decomposto più facilmente, allorchè è nello stato di gas, che quando prova l'azione dell'acqua che lo tiene in dissoluzione. Perciò esso mantiene l'infiammazione dei corpi accesi; infiamma le sostanze metalliche ridotte in polvere sottile, e l'ammoniaca, come han fatto vedere Westrumb e Fourcroy. Il solfo liquefatto s'in-

fiamma, del pari decompone il gas idrogeno carburato (282), sia col togliergli una parte dell' idrogeno, e precipitando con ciò il carbone, sia dando dell' ossigeno al resto dell' idrogeno combinato col carbonio, d' onde risulta, o la formazione dell' acido carbonico, o quella dell' idrogeno ossi-carburato. Non agisce sensibilmente da prima sul gas idrogeno col quale si mescola; ma sembra dalle sperienze di Cruickshank che lo distrugga mercè un' azion prolungata. La scintilla elettrica fa detonare questo miscuglio, e gli effetti variano secondo le proporzioni, come quando si fa quest' operazione con del gas ossigeno, di modo che ne risulta dell' acqua, dell' acido carbonico, o del gas idrogeno ossi-carburato. Cruickshank (1) ha concluso dai risultati di questa detonazione, che un volume di 2,3 di gas muriatico ossigenato, conteneva uno d' ossigeno, supposto sullo stato gasoso. Non può esso precipitare il carbonio dei gas idrogeni ossi-carburati; ma completa lentamente la combinazione dell' idrogeno e del carbonio, e lo cangia perciò in acqua ed in acido carbonico (2); nondimeno, secondo l' osservazione di Cruickshank, la scintilla elettrica non può far detonare questo miscuglio.

(1) Bibl. Brit. tom. XVIII.

(2) Cruickshank, ib. Guyton, Desormes et Clément. Ann. de Chim., messidor an 9.

Allorchè il gas muriatico ossigenato è divenuto liquido per la combinazione sua con l' acqua, non produce ch' una parte degli effetti precedenti; nondimeno ossida ancora i metalli che poteva abbruciare: agisce sul gas oleificante, e lo cangia in una specie di olio; ma conserva specialmente la sua energia sulle sostanze colle quali può entrare in contatto intimo: così, quantunque non possa allora attaccare il solfo, se questo acquista lo stato liquido combinandosi coll' alcali, oppure se rimane nello stato d' idrogeno solfurato, l' acido muriatico ossigenato lo cangia in acido solforico. Esso non può acidificare il fosforo che col concorso dell' azion della luce.

Le sostanze che sono ossigenate per mezzo del detto gas danno della luce, talvolta con isplendore, ma col liquido non si produce che del calore. Quest' è uno dei fatti più proprj a provare che il calorico che si svolge in queste combinazioni, può prendere, secondo le circostanze, lo stato di luce, o produrre semplicemente del calore (127).

Quando l' acido muriatico ossigenato, o in istato di gas od in istato liquido, porta l' azione sua sopra una combinazione che contiene dell' idrogeno, questo comincia da combinarsi coll'ossigeno, di modo che la sostanza colla quale era unito, vien tosto abbandonata, quantunque anche

essa sia atta ad ossigenarsi, e talvolta la forza di coesione ch' essa acquista, allora la sottrae dall' azione dell' acido muriatico ossigenato, se non se ne impiega a principio una bastante quantità. Così, quando si versa in varie volte dell' acido muriatico ossigenato, sopra un' acqua caricata d' idrogeno solforato, o d'un solfuro idrogenato, o d'un idro-solfuro, o d' un fosfuro idrogenato, si precipita il fosforo ed il solfo, e questo ben condensato, non è più attaccato: ma non si ottiene precipitato, se si fa l' operazione inversa. Questi fenomeni sono analoghi a quelli che si ottengono, allorchè si fan denotare questi gas con una picciola porzion d' ossigeno, ed analoghi a quelli ancora che si osservano nella combustione degl' idrogeni composti, secondo la quantità di gas ossigeno che opera la combustione (282).

Talvolta l' acido muriatico ossigenato si combina con una sostanza che contiene l' idrogeno, senza produrre e senza provare decomposizione, e non è se non per un' azione lenta, o per un cangiamento di temperatura, che la decomposizione mutua si opera. Egli è in tal guisa che questo liquido agisce sulle parti coloranti vegetabili. Esso le fa disparire, formando con esse una combinazione senza colore e solubile dagli alcali; ma questa combinazione abbandonata lungamente a se stessa, ed esposta alla temperatura dell' ebollizione, cangia natura; il suo

idrogeno produce dell' acqua; ingiallisce, si carbonizza, o s' accosta al carbone.

316. L' azione dell' acido muriatico ossigenato sulle basi alcaline, è difficile a rischiarare, non che a descrivere, per la varietà delle combinazioni che può formare, secondo lo stato di condensazione nel quale si trova, e secondo la concetrazione e l'affinità della base alcalina. Quando l' azione ch' esso prova è portata ad un certo punto, il suo ossigeno si condensa in una sola parte dell' acido muriatico, formando una combinazione le cui proporzioni sono determinate dalla maggiore affinità reciproca degli elementi (195), 208), mentre la maggior parte di quest' acido, privata d' ossigeno, si unisce al resto della base alcalina; ma una grande quantità d' acido muriatico ossigenato resta in combinazione, senza cangiar natura: in fine una parte di quest' ultimo acido è ordinariamente decomposta per l' azione della base alcalina; e abbandona l'ossigeno che si svolge in gas. Vado ora a indicare una parte dei fenomeni che dovuti sono a quest'azione complessa.

Mentre l' acido muriatico ossigenato non ha che quella condensazione che può prendere, allorchè è disciolto dall' acqua, esso non iscaccia l' acido carbonico dai carbonati, discioglie anzi il carbonato di calce, e discioglierebbe ancora probabilmente i carbonati di magnesia, di barite e di stronziana. Non forma dunque muriato

sur-ossigenato, poichè in questo stato scaccierebbe probabilissimamente l' acido carbonico, e la porzione che sarebbe ridotta in acido muriatico, produrrebbe lo stesso effetto. In forza di questa dissoluzione, l' odore dell' acido muriatico ossigenato è quasi intieramente dissipato, ed il liquido perde tutto il suo colore.

Se si è disciolto il carbonato di calce nell'acido muriatico ossigenato, la calce e la potassa ne precipitano il carbonato: il che manifesta una maggiore azione sugli alcali che sui carbonati, e indica un' azione simile a quella degli acidi (259).

Se si fa passare il gas acido muriatico ossigenato in una dissoluzione di carbonato di potassa o di soda, si vede tosto sprigionarsi dal liquido delle bolle che dovute sono all' acido carbonico. Allora l' acido muriatico ossigenato agisce sulle parti del liquido che si presentano ad esso, e si trova tosto in uno stato abbastanza condensato per iscacciare l' acido carbonico, e sembra formarsi nell' istante istesso un po' di muriato ossigenato.

Allorchè si fa la stessa operazione con una dissoluzione di potassa un po' concentratata, ed allorchè si è condensato molto acido muriatico ossigenato, una parte di questo acido si decompone per mezzo dell' azion maggiore che l' alcali esercita sull' acido, da cui si sprigiona l' os-

sigeno, anche nell' oscurità. Ciò fa vedere che tutto l' acido muriatico ossigenato, non si separa in acido muriatico sur-ossigenato, tostochè prova esso l' azione dell' alcali, quantunque una porzione possa realmente subire tale cangiamento.

Chenevix ha dubitato della proprietà che ho attribuito agli alcali, di svolgere cioè il gas ossigeno dall' acido muriatico ossigenato; egli ha creduto ch' io potessi essere stato indotto in errore da una porzione d' acido carbonico, che doveva esser rimasta nella potassa ch' io aveva impiegata: il che mi ha impegnato a ripetere la sperienza, colle diligenze che mi prescriveva l' opinione di un sì dotto chimico, ed ho osservato che si svolgeva realmente ed anche nell' oscurità, molto gas ossigeno. Ma perchè quest' effetto abbia luogo conviene che non vi sia nella combinazione in troppo grande eccesso d' alcali e che l' acido muriatico ossigenato sia giunto ad uno stato di condensazione bastantemente avvanzato.

Le differenti basi alcaline producono questo svolgimento di gas ossigeno: io però non lo ho osservato colla calce; ma la barite lo presenta particolarmente.

Si formano adunque differenti cangiamenti che variano secondo le circostanze, e che per conseguenza non possono essere indicati che in una maniera generale, allorchè l' acido muriatico os-

sigenato è ricevuto in una dissoluzione di potassa. Una porzione dell' acido muriatico ossigenato si cangia in sur-ossigenato, per l' accumulazione dell' ossigeno che abbandona una porzione corrispondente d' acido muriatico ossigenato. Questa ultima porzione di combinazione si trova per ciò ridotta allo stato di muriato di potassa.

Nel tempo stesso, una porzione dell' acido muriatico ossigenato, si condensa senza provare, per mezzo d' una combinazione più debole delle precedenti, altro cangiamento che quello che dipende da una maggiore condensazione. Una porzione della potassa sembra assecondare questa combinazione, e soltanto con un intervallo di tempo bastantemente lungo, l' acido muriatico ossigenato subisce tutto il cangiamento che si dee alla traslazione dell'ossigeno, come ben presto vedremo; ma alla fine si stabilisce un equilibrio di forze, ed una porzione dell' acido muriatico ossigenato resiste ad una decomposizione ulteriore.

317. Il muriato sur-ossigenato di potassa, presenta una proprietà che dedurre non si può da quelle che trovansi ne' suoi elementi, e che dipende da qualche rapporto ignoto tra la potassa e l' ossigeno, ove forse, anche la forma propria di questa combinazione contribuisce a quest' effetto: tale proprietà è una insolubilità maggiore di quella degli altri muriati sur-ossigenati.

In conseguenza di tale esposizione, io differisco

da Chenevix sull' epoca in cui si produce il muriato sur-ossigenato. Egli pretende che l' acido muriatico sur-ossigenato, si formi tostochè la potassa entra in combinazione; di modo che, secondo lui, l' acido muriatico ossigenato non resta in tale stato allorchè si combina colla potassa, o almeno non ve ne resta che una così picciola porzione a cui egli non attribuisce alcuna proprietà sensibile. Ecco l' esperienza sulla quale egli appoggia la sua opinione. Ha precipitato, col nitrato d' argento, una dissoluzione di potassa saturata d' acido muriatico ossigenato; ha fatto svaporare una quantità simile di questa stessa dissoluzione, e dopo aver disciolto il residuo, lo ha precipitato, ed ha ottenuto una quantità di muriato d' argento eguale alla precipitata. Siccome il nitrato d' argento non viene precipitato dal muriato sur-ossigenato di potassa, così conclude che tutto questo sale si trovava formato prima dell' evaporazione.

Il risultato dell' evaporazione, può essere differente, secondo le circostanze che l' accompagnano; ma indipendentemente da ogni altra considerazione, questa sperienza non prova che l' acido muriatico ossigenato passi ad un tratto in combinazione nello stato sur-ossigenato, poichè se ciò fosse, il liquor che si forma ricevendo l' acido muriatico ossigenato, in una soluzione alcalina, non potrebbe più alterare i colori, nè

essere decomposto dalla luce, specialmente allorchè vi fosse un eccesso d' alcali. Ora, un liquore di questa specie che ha ricevuto una bastantemente grande quantità d' acido muriatico ossigenato, conserva la proprietà di distruggere i colori e di essere decomposto dalla luce, molto più dello stesso acido muriatico ossigenato, che non è condensato che dall' acqua, di maniera che ve se ne trova molto più nello stato d' acido muriatico ossigenato, perchè ha ricevuto una maggiore condensazione.

Ho preparato un liquore di questa specie; ne ho messo una metà nell' oscurità, ed ho esposto subito l' altra metà all' azione della luce. Dopo di aver lasciata la prima nell' oscurità per quindici giorni fu esposta egualmente alla luce: la quantità di gas ossigeno che si è sprigionata dalla prima metà è stata a quella della seconda, come 16 a 7.

Da ciò conclusi che quantunque possa formarsi un pò di muriato sur-ossigenato di potassa nel principio dell' operazione, allorchè la dissoluzione di potassa ha una certa concentrazione, ciò nullostante non accade se non quando l' acido stesso è pervenuto ad una grande condensazione, subendo per la maggior parte il cangiamento di acido muriatico ossigenato in acido muriatico sur-ossigenato; conclusi inoltre che questo cangiamento continua con lentezza, anche quando il

liquido più non riceve acido muriatico ossigenato, e che in fine le proporzioni di quello che subisce tale cangiamento, possono variare considerabilmente per mezzo di differenti circostanze.

La prova che si fa del nitrato d' argento, non è una prova che basti, perchè può essa medesima decidere il trasporto dell'ossigeno, in forza dell' azione che l' ossido d' argento esercita sull' acido muriatico.

Per determinare qual proporzione d' ossigeno si trovava combinata nell' acido muriatico ossigenato, ne ho esposto un volume determinato all' azion della luce (1), e ne ho tratto una quantità di gas ossigeno. Ho in appresso precipitato l' acido muriatico ch' era rimasto nel liquido, e ne ho conosciuta la quantità dal peso del muriato d' argento, che si ottiene per mezzo d'una dissoluzione d' una nota quantità di questo metallo. Chenevix pretende che il muriato d' argento indichi una quantità d' acido muriatico maggiore di quella ch' io gli ho attribuita: adottando la sua correzione, 100 parti ponderali d'acido muriatico si sarebbero combinate con 15 parti d'ossigeno. Se si ripetesse questa sperienza, assicurandosi che tutto l' acido muriatico ossigenato fosse distrutto, mi sembra che si giugnerebbe ad un risultato sicuro.

(1) Mém. de l'Acad. 1785.

Il metodo che Chenevix ha preferito, mi sembra avere, al contrario, degl'inconvenienti ch' è difficile d' evitare. Egli ha ricevuto una quantità d acido muriatico ossigenato, in una soluzione alcalina, che ha fatta in appresso evaporare, ed ha giudicato della proporzione d' ossigeno, dalla quantità di muriato sur-ossigenato che ha ottenuto, supponendo che l' acido muriatico ossigenato avesse subito intieramente il cangiamento, pel quale si formano il muriato ed il muriato sur-ossigenato di potassa; ma nell' evaporazione ch'egli ha fatta subire al liquido, si è sprigionato indubitatamente una porzione d' acido muriatico ossigenato, ed un' altra porzione si è dovuta decomporre, d' onde viene ch' egli ha ottenuto alcuni pollici d' un gas che ha preso per aria dilatata dei vasi. Nondimeno egli trova una proporzion d' ossigeno ch' è di 0,19, e fa ascendere quella del muriato sur-ossigenato che si forma a 16 d' ossigeno e 84 di muriato. Le mie sperienze mi danno una proporzione un poco più debole di muriato sur-ossigenato: credo adunque che sia necessario rimettersi a nuove osservazioni, per far disparire queste leggere differenze.

La proporzione d' ossigeno che si trova nel muriato sur-ossigenato di potassa, è determinata con meno incertezza. Le sperienze che ho pubblicate, non men che quella di Chenevix, la fissano a circa 38 parti sopra 100.

318. La soda ha pure la proprietà di formare un muriato sur-ossigenato, ch' è stato esaminato da Dolfuss e da Gadolin; ma come la sua solubilità pochissimo differisce da quella del muriato di soda, così è difficile il separarli. Chenevix l' ha fatto cristallizzare per mezzo dell' alcool, replicando l' operazione molte volte, perchè il muriato di soda ha inoltre la proprietà di disciogliersi in esso liquido. Questo muriato sur-ossigenato, dietro l' osservazione sua, cristallizza in cubi, oppure in romboidi poco differenti dal cubo: io l' ho trovato sotto quest' ultima forma. Un mezzo di ottenerlo, che mi è riuscito, fu quello di lasciare la dissoluzione assai concentrata, esposta lungo tempo all' aria. Mi sembra probabile che la temperatura della congelazione sarebbe propria a produrre la separazione dei due sali, facendo variare la loro solubilità rispettiva.

L' acido muriatico ossigenato si combina altresì con le basi alcaline terrose, e prova con esse un cangiamento analogo a quello che gli fanno subire la potassa e la soda, ma con delle differenze relative a ciascuna specie.

La calce ha una forte azione sull' acido muriatico ossigenato; essa ne condensa una gran quantità. Se si distilla questa combinazione, si sprigiona molto acido muriatico ossigenato, e non se ne decompone ch' un poco sulla fine; di modo che allora sorte una picciola quantità di gas os-

sigeno. Il residuo che si è condotto soltanto a disseccazione, non distrugge i colori vegetabili, ma scintilla sui carboni ardenti, con molto meno vivacità, che nol farebbe un miscuglio analogo di muriato ossigenato di potassa. Mescolato col solfo e percosso, non ha detonato; ma se in tale stato s' espone al fuoco in una storta, si gonfia, e si svolge molto gas ossigeno: ciò che fa vedere ch' erasi realmente formato una proporzione considerabile di muriato sur-ossigenato. Nondimeno ho qui innanzi notato ch' esso scintillava debolmente sui carboni ardenti: congetturo che tale differenza venga dall' essersi fatta una perdita di calorico maggiore che nei muriati sur-ossigenati di potassa e di soda; e in fatti, allorchè si introduce l' acido muriatico ossigenato nella potassa e nella soda, non si svolge sensibilmente calorico, ma colla calce, havvi una produzione di calore bastantemente considerabile.

Chenevix non avendo potuto separare il muriato ed il muriato sur-ossigenato di calce nè per mezzo della cristallizzazione, perchè l' uno e l' altro sono deliquescenti, nè per quello dell' alcool, ha impiegato, per tutte le combinazioni simili di basi terrose, un mezzo ingegnoso. Ha messo egli in digestione, nelle combinazioni liquide indicate, del fosfato d' argento, che decompone il muriato di calce, come se n' era egli assicurato, perchè da una parte, l' acido fosforico

si combina colla calce, formando il fosfato di calce, e dall' altra, l' argento s' unisce all' acido muriatico, formando il muriato d'argento che sono due combinazioni insolubili. La cosa stessa ha dovuto aver luogo rispetto ai muriati delle combinazioni ossigenate: nondimeno, credo che mi verrà permesso di fare un' osservazione su questa applicazion di metodo.

Chenevix ha sempre riguardato queste combinazioni come semplici mescolanze di muriati e di muriati sur-ossigenati, e le ha sottomesse all' esperienza, senza far loro subire l' azione del calore. Ora in questo stato, havvi un grande eccesso d' acido muriatico ossigenato poco condensato, che dee render molto incerto il risultato.

Bisogna notare che nell' applicazione ai metodi delle arti, tutto l' ossigeno che si è condensato nello stato di muriato sur-ossigenato, diventa inutile, e che non havvi che l' acido muriatico ossigenato che conserva il suo carattere, il quale sia efficace; ma le basi alcaline producono rispetto a ciò, degli effetti differenti. Le une facilitano più che le altre la trasmutazione in acido muriatico sur-ossigenato; esse condensano inegualmente l' acido muriatico ossigenato, senza alterarne la natura; esse prendono ancora una quantità variabile d' acido muriatico, rendendo lo stato elastico ad una porzione dell' ossigeno: perciò la barite assorbe una gran quantità

d' acido muriatico ossigenato; ma come ne separa molto gas ossigeno, così non si forma con questa base che una picciola proporzione di muriato sur-ossigenato.

Quando l' ammoniaca entra in contatto col gas muriatico ossigenato, una porzione è decomposta, e l' altra entra in combinazione con l' acido muriatico; si svolge della luce, e si produce una quantità d' acqua, e quindi con ciò si può rendere facilmente sensibile la formazion sua, come ha fatto vedere Fourcroy. Nell' acido muriatico ossigenato, la decomposizione d' una porzione dell' ammoniaca ha egualmente luogo; il suo azoto si svolge coll' apparenza d' una effervescenza, ed un' altra parte è preservata dalla decomposizione, per mezzo della combinazione sua coll' acido muriatico: allora, in luogo di luce, non si svolge che del calore.

Van Mons ha formato, per mezzo d' una temperatura bassissima, una combinazion d' ammoniaca coll' acido muriatico ossigenato, ossia un muriato sur-ossigenato d' ammoniaca; degli altri chimici non sono riusciti nel ripetere questa esperienza.

Chenevix ha prodotto questa combinazione, decomponendo un muriato sur-ossigenato, a base alcalina-terrosa, per mezzo del carbonato d' ammoniaca; ma non ha potuto isolarlo, e qualche dubbio si può aver ancora sullo stato in cui si

trovavano le sostanze. L' acido sur-ossigenato ha potuto ritenere una porzione della base, per formare una combinazione tripla che serviva a mantenere l' ammoniaca.

319. Sembra che l' ossigeno ritenga nel muriato sur-ossigenato di potassa e di soda, non solo tutto il calorico che ha nello stato di gas, ma che abbia ancora delle proprieta che potrebbono far congetturare che esso ne posseda anche una maggior quantità. Se si fa subire al primo sale un' attrito violento, n' escono delle scintille luminose e si svolge un pò di gas ossigeno. L' acido solforico concentrato lo fa detonare e gli fa gettare dei raggi di luce. Cio che appoggia questa congettura, finattanto che sia stata essa sottomessa alla prova del calorimetro, si è che quando si formano i muriati sur-ossigenati, combinando prontamente una grande quantità di gas muriatico ossigenato con la potassa o la soda, non si sprigiona sensibilmente calorico, come ho di già fatto osservare, e nondimeno la parte più considerabile della potassa entra in combinazione con una proporzione corrispondente d' acido muriatico, e dovrebbe produrre molto calore, se il calorico non fosse assorbito dall' altra combinazione.

Si rileva, al contrario, un calore bastantemente forte durante la formazione del muriato sur-ossigenato di calce, cio che sembra stabilire una dif-

ferenza tra lo stato dell'acido muriatico sur-ossigenato nei muriati sur-ossigenati. Ma negli uni e negli altri, l' ossigeno è assoggettato da un' affinità maggiore che nell' acido muriatico ossigenato e nei muriati ossigenati; poichè più non altera i colori vegetabili; non è più ridotto in gas per mezzo della luce e d' un debole calore; l' acido sur-ossigenato più non precipita il nitrato d' argento nè quello di piombo; i muriati sur-ossigenati più non cedono il loro ossigeno alle dissoluzioni metalliche, allorchè si mescolano insieme: nondimeno, queste agiscono con un' azione lenta nella quale l' affinità risultante si trova in fine distrutta.

L' acido muriatico sur-ossigenato, ha una costituzione tale, che non può essere separato dalla base che lo tiene condensato, nè per mezzo del calore, nè per mezzo dell' azione degli altri acidi, senza non decomporsi; con tutto ciò, una porzione di quest' acido sembra sprigionarsi per mezzo dell' azione dell' acido solforico, come osservano Fourcroy e Vauquelin (1), ed essa allora produce sui corpi facilmente combustibili, un effetto molto più energico dell' acido muriatico ossigenato, di modo che il miscuglio di queste sostanze col muriato sur-ossigenato di potassa, s' infiamma allorchè esso si getta in quest' acido.

(1) Mém. de l'Inst. tom. II.

Quando l' acido solforico è concentrato, l' azione sua sul muriato sur-ossigenato di potassa produce una detonazione viva, e ch' è stata descritta a principio da Pelletier. Se s' impiega un acido solforico che sia abbastanza debole perchè l' operazione possa farsi ad un calore moderato e senza pericolo, passa colla distillazione un liquore giallo che distrugge i colori vegetabili, un liquor che ha un odore particolare, e che ha dell' analogia con quello dell' acido nitrico rutilante; nel tempo stesso si svolge una quantità considerabile di gas ossigeno. Si può riguardare questo liquido come un composto d' acido muriatico, d' acido muriatico ossigenato, e, conformemente all' opinione di Chenevix, essa contiene una porzione d' acido muriatico sur-ossigenato che non è stato decomposto, ma esso non ha niente di costante nella sua composizione, nella quale le proporzioni variano secondo le circostanze dell' operazione.

L' acido nitrico produce dei fenomeni poco differenti. Con l' acido muriatico, l' acido sur-ossigenato sembra cangiarsi intieramente, o per la maggior parte, in acido muriatico ossigenato.

Quando l' acido muriatico ossigenato agisce sui metalli „ non havvi decomposizione d'acqua, non havvi svolgimento alcuno di gas idrogeno, e per conseguenza non havvi neppure effervescenza alcuna; così il ferro ed il zinco, che

hanno d'altronde la proprietà di decomporre l'acqua, senza il soccorso d'un'altra affinità, si disciolgono tranquillamente nell'acido muriatico ossigenato, perchè quest'acido cede loro l'ossigeno di cui hanno essi bisogno, ed il risultato è lo stesso come se si fosse usato l'acido muriatico ordinario (1). „

Questi sono adunque dei muriati metallici che si formano coll'acido muriatico ossigenato, e non dei muriati sur-ossigenati, ciò che Chenevix ha confermato, ed allorchè si distinguono colla denominazione d'ossigenato, tale denominazione non dee riferirsi che alla grande ossidazione del metallo, ma Chenevix ha fatto conoscere dei veri muriati sur-ossigenati metallici, ed io farò uso delle sue interessanti sperienze, allorchè parlerò dei metalli.

320. Le proprietà che presenta l'acido muriatico ossigenato debbono dedursi dal suo stato di combinazione, o dall'azione dell'ossigeno, e da quella ch'esso medesimo prova dal calorico. Si combina egli con le basi alcaline che lo condensano, ma l'ossigeno è debolmente ritenuto da questa combinazione, e ne forma facilmente delle altre che gli sono particolari, abbandonando l'acido muriatico.

L'ossigeno s'accumula con una parte dell'acido muriatico, in una proporzione ch'è determinata

(1) Séances des Ecol. Norm. tom. IV.

dalla maggiore condensazione reciproca: allora forma i muriati sur-ossigenati e prova un' azione più energica degli alcali, è più fortemente ritenuto nella loro combinazione, e resiste di più all' azione delle altre sostanze, a meno che l' affinità risultante non sia distrutta.

Quando quest' effetto ha luogo, sia per mezzo dell' azione d' un acido concentratissimo, oppure per quella del calore, o l' acido è decomposto per l' espansione che sopravviene e ch' è accresciuta dallo svolgimento del calorico, o il suo ossigeno entra subito in combinazione, producendo gli effetti che accompagnano una combustione pronta e viva.

La compressione fa succedere ancora la combinazione dell' ossigeno colle sostanze infiammabili, procurando un contatto più intimo tra queste sostanze ed esso; ma convien distinguere, con Fourcroy e Vauquelin, gli effetti della detonazione da quelli dell' infiammazione. Benchè i primi abbiano luogo, bisogna che il gas che si svolge, provi una compressione, ed un ostacolo alla sua dilatazione. Se quest' ostacolo manca, non si ha che un' infiammazione (*Nota XX*).

CAPITOLO IV.

Dell' acido nitro-muriatico.

321. Si dà al miscuglio d' acido nitrico e d'acido muriatico, il nome di acido nitro-muriatico, non per denotare una sostanza particolare, ma per denotare una proprietà feconda in effetti, che appartengono al miscuglio di questi due acidi, e ch' è una conseguenza di quelle che abbiamo già riconosciute nell' acido nitrico, e della debole tendenza che ha l' acido muriatico a combinarsi coll'ossigeno, per formare l' acido muriatico ossigenato.

Allorchè adunque si mescola l' acido nitrico e l' acido muriatico, si vede tosto stabilirsi un' effervescenza, e colorarsi il liquido. Si è creduto che si formasse nel liquido dell' acido muriatico ossigenato, per mezzo del quale si è cercato di spiegare le nuove proprietà del miscuglio; ma il gas che si sprigiona è acido muriatico ossigenato, ed il gas nitroso che si forma per la cessione dell' ossigeno ad una parte dell' acido nitrico è quello che colora il liquido (1): si può scacciarnelo col mezzo d' una base alcalina. Si

(1) Mém. de l'Acad. 1785.

vede dunque che l' acido nitrico, che ha una forte tendenza a combinarsi col gas nitroso, tendenza che ha pure in grado minore l' acido muriatico, (304) determina principalmente la formazione del gas nitroso, mentre l' ossigeno che ne viene separato si combina con una porzione dell' acido muriatico e si esala: tale effetto cessa allorchè l' acido nitro-muriatico si trova saturato di gas nitroso; da ciò viene che impiegandosi pel miscuglio, dell' acido nitrico già carico di gas nitroso, l' effetto è più picciolo, e si svolge molto meno gas muriatico ossigenato, la cui quantità corrisponde a quella del gas nitroso ch' è prodotto. Il vapore nitroso viene altresì condensato immediatamente dall' acido muriatico ed allora non si forma acido muriatico ossigenato. Allorchè s' impiega dell' acido nitrico non colorato, il color carico che prende l'acido nitro-muriatico non dipende adunque che dal gas nitroso che si è prodotto, e si è condensato.

Se si mescola il gas nitroso col gas muriatico ossigenato sul mercurio, o sopra pochissima acqua, il gas nitroso può agire, indipendentemente dall' acqua, sull' ossigeno debolmente ritenuto dall' acido muriatico; l' acido muriatico ossigenato vien distrutto, e succede il vapor nitroso e rutilante: ma se il miscuglio si fa sopra una quantità sufficiente d' acqua, il vapore nitroso si discioglie in quest' acqua, come pure l' acido

muriatico. Formano essi di nuovo dell' acido nitro-muriatico, senza che abbia luogo svolgimento alcuno d'acido muriatico ossigenato, e senza che ne venga prodotto. Si ottengono dunque in questo caso, dall' azione reciproca di differenti sostanze, dei risultati anche opposti, pel concorso d' una sola circostanza che di sovente si neglige, cioè pel solo cangiamento nella proporzione dell'acqua, la cui azione interviene più o meno fortemente secondo la sua quantità.

Humbold ha preteso che l' acido muriatico ossigenato che assorbe il gas nitroso, ne separasse il gas azoto, ch' egli pensava trovarsi mescolato nella proporzione di 14 sopra 100; ma se questa sperienza si fa accuratamente si giugne a non avere oltre $^1/_{100}$ di residuo (1): il che conferma che il gas azoto non esiste, come sostanza isolata, nel gas nitroso formato coi mezzi soliti, e raccolto con convenienti precauzioni.

322. Le osservazioni precedenti bastano per rendere ragione dell' azione dell' acido nitro-muriatico sui metalli, sia che venga composto col semplice miscuglio dell' acido nitrico e dell'acido muriatico, sia che nel miscuglio si facciano entrare dei sali che contengano l' uno o l' altro acido: allora un metallo agisce sull' ossigeno dell' acido nitrico per combinarsi coll' acido muria-

(1) Ann. de Chim. t. XXXIX.

tico, senza che vi sia bisogno di decomporre l'acqua per ossidarsi, o di trovare l'acido muriatico ossigenato del tutto formato.

Non contribuisce a tali effetti l'acido muriatico che si produce, poichè esso si esala: non contribuisce nemmeno il gas nitroso, essendochè viene eliminato egualmente dall' azione del metallo: è bensì il concorso dell' azione del metallo, dell' acido muriatico, e dell' ossigeno dell' acido nitrico quello che produce la dissoluzion, e che forma le proprietà distintive dell' acido nitro-muriatico.

Fu con ragione osservato che si producevano, per mezzo dell' acido nitro-muriatico, dei muriati metallici; poichè l' affinità dell' acido muriatico pei metalli, quando sono ossidatissimi, essendo molto più considerabile di quella dell' acido nitrico è desso acido muriatico quello che dee particolarmente venir considerato come formante la combinazione metallica. Contuttociò io non adotto la conclusione, che si debba bandire i nitro-muriati dalla nomenclatura: l' acido nitrico esercita pure un' azione sul sale metallico, ne diminuisce la disposizione a cristallizzare, e porta la sua energia nelle circostanze in cui si fa uso dei nitro-muriati. Talvolta si produce dell' ammoniaca durante l' azione sua sopra il metallo: quest' azione continua lungamente ad operare dei cangiamenti nella dissoluzione; la nomenclatura

indica siffatte differenze colla denotazione dei nitro-muriati.

L' acido nitro-muriatico esercita un genere di azione che richiede molta attenzione, essendochè differisce essenzialmente, secondo le circostanze, e può servire ad ispiegare molti fatti analoghi che offerti vengono dalla chimica osservazione.

L' azion reciproca dei due acidi produce a principio due nuove combinazioni, ma essa giugne ad un termine di saturazione. Se si cangiano le circostanze, specialmente la proporzione dell'acqua, le nuove combinazioni possono essere ricondotte allo stato primitivo.

Una base alcalina, aggiunta all' acido nitro-muriatico, che ha preso un color carico, si combina semplicemente coi due acidi, facendo loro abbandonare il gas nitroso: una sostanza che abbia un' azion forte sull' ossigeno, decompone l' acido nitrico che più non agisce se non in forza delle sue affinità elementari: allora l' acido muriatico non ha influenza alcuna. Ma se questa sostanza è metallica, i due acidi esercitano un' azione differentissima: il muriatico contribuisce alla formazione dell' ossido per mezzo d' una forza risultante; il nitrico non agisce quasi che per via delle sue affinità elementari, ed è per via della sua distruzione che la nuova combinazione metallica si forma.

NOTE

DELLA SECONDA SEZIONE

NOTA XX.

Le detonazioni che si possono produrre, hanno tra esse, e colla infiammazione delle sostanze combustibili, dei rapporti che meritano di essere esaminati.

Le detonazioni che si producono facilmente, hanno luogo sì per una elevazione di temperatura, che per la compressione o la percussione: sono esse l'effetto d'una combinazione che viene prodotta; ma siccome la compressione necessaria non può eccitare un grado di calore che s'approssima a quello che converrebbe impiegare per produrre la detonazione, così gli effetti che vengono prodotti non si debbono attribuire alla sola azione del calorico. Il ravvicinamento delle parti, che sono prossime al termine in cui debbono combinarsi, aumenta l'azione della loro affinità, e quindi favorisce la loro combinazione. Nello stesso tempo il calorico ch'è sollecitato a svolgersi per un tale ravvicinamento, è favorevole alla produzione

delle sostanze gasose che possono formarsi, e passa in parte in combinazione con esse. L'eccesso che risulta dalle combinazioni che si formano per questa doppia azione, inalza la temperatura, e tende a dilatare proporzionalmente le sostanze gasose; da ciò derivano gli effetti della detonazione. Ho spiegato (178) come il calore, applicato ad un gas, poteva colla compressione ch'esso cagionava, produrre la combinazione sua con un altro gas; ma io mi propongo di esaminar qui qual sia la differenza tra l'infiammazione e la detonazione o fulminazione, e quali sieno le disposizioni o le circostanze che determinano l'una piuttosto che l'altra. Queste disposizioni debbono essere considerate, e nell'ossigeno ch'è la sorgente ordinaria del calorico che si svolge, e nei corpi infiammabili.

L'ossigeno dee trovarsi condensato, e nondimeno dee ritenere gran parte del suo calorico. In tale stato si ritrova esso nei nitrati, nei muriati sur-ossigenati, negli ossidi d'oro, d'argento, di mercurio, e fors'anche in quello di platino. Ecco dunque le sostanze che possono somministrare l'ossigeno nello stato il più conveniente alle detonazioni.

„ Gli ossidi d'oro, d'argento e di mercurio si sono trovati, dice Van Mons (1), avere il primo rango tra le sostanze fulminanti. Il muriato ossigenato di potassa non offre degli effetti così costanti come questi ossidi. „

Con tutto ciò se un nitrato ha per base l'ossido

(1) Ann. de Chim. t. XXVII.

di questi metalli, la tendenza dell'ossigeno dell'acido nitrico a combinarsi con una sostanza infiammabile, secondata da quella dell' ossigeno che si trova nell' ossido metallico, può renderlo molto atto alle detonazioni; così Brugnatelli e Van Mons ne hanno prodotto con questi nitrati compressi col fosforo ed il solfo, ma specialmente col fosforo. Gli altri nitrati a base metallica hanno pure prodotto un tale effetto: il che non dee punto sorprendere poichè il nitrato di potassa ha del pari questa proprietà.

Le sostanze infiammabili sono tanto più atte alle detonazioni, quantochè da una parte hanno esse una maggiore disposizione a combinarsi coll' ossigeno, e dall'altra ne hanno a produrre una sostanza elastica: così l' idrogeno, quantunque condensatissimo, nondimeno ritenuto da una debole affinità nell' ammoniaca, dev' essere, per la grand' azione che esercita sull'ossigeno, dispostissimo a produrre delle detonazioni, formando dell' acqua ch' entra in espansione, per mezzo del calorico, ch' è principalmente eliminato dall' ossigeno. Il carbone dev' essere meno atto a quest' effetto, perchè s' infiamma più difficilmente, e perchè si svolge meno calorico nella formazione dell' acido carbonico. Lo solfo che s' infiamma più facilmente, che svolge molto più calorico, e che forma l' acido solforico, il quale, ad un' alta temperatura si riduce in vapore, dee produrre delle detonazioni più facilmente che il carbone, e queste sarebbero più violenti, se l'acido non fosse spesso fissato dalla sua base; in fine, il fosforo, ch' è assai più facilmente combustibile, dee detonare assai più facilmente,

come l' hanno conosciuto Brugnatelli e Van Mons.
C' è però un' osservazione da farsi relativamente al fosforo, perchè le combinazioni ch' esso forma hanno una fissezza che non dee loro permettere che difficilissimamente di prendere lo stato gasoso. Van Mons ha benissimo riflettuto che una parte del miscuglio col fosforo doveva fuggire dalla combustione per produrre l' effetto necessario per la sua propria dilatazione. ,, Ogni volta, dic' egli, ch' ho battuto o percosso col martello riscaldato il miscuglio suddetto, ho sempre ottenuto un effetto detonante più debole, ma una infiammazione maggiore; e quando il martello era troppo riscaldato, mi è accaduto di non poter produrre alcuna detonazione o strepito. Quest' è un' osservazione ch' io aveva già fatta riguardo al muriato ossigenato di potassa, e che mi sembra spiegare la maniera con cui il fenomeno detonante si opera. Il colpo a freddo, comprimendo fortemente la materia, e forse eccitando qualche calore, opera una semi-combustione del fosforo, e per conseguenza un impiego soltanto parziale d' ossigeno, la cui proporzione non fissata dal combustibile, produce lo strepito, prendendo lo stato elastico. Ad una temperatura molto elevata, accade altrimenti: l' ossigeno si consuma tutto in una volta per bruciare il combustibile, e da ciò viene la maggiore infiammazione e nessuna detonazione. ,,

Senza escludere l' azion dell' ossigeno, di cui una porzione probabilmente si sprigiona senza entrare in combinazione, per l' effetto dell' alta temperatura che viene repentinamente eccitata, mi sembra che

convenga attribuire la maggior parte dell' effetto alla dilatazione che prova lo stesso fosforo, poichè come osserva Van Mons, scappano sempre nella percussione, delle porzioni di fosforo che non hanno provata la combustione, delle quali avverte di doverne far conto. Egli ha inoltre provato che il fosforo solo poteva detonare, allorchè se gli faceva subire una forte percussione; ma se tutto il fosforo entra in combinazione con tutto l' ossigeno, havvi, secondo la sua osservazione, un' infiammazione molto più viva, e nessuna detonazione: il che conferma che questa esige la produzione repentina d' una sostanza che prenda lo stato elastico, conformemente a quanto è stato esposto.

Se si esaminano le detonazioni prodotte per mezzo del colpo, sulle quali Fourcroy e Vauquelin hanno dato delle particolari osservazioni (1), si vede che tra i metalli, quelli che hanno una disposizione a volatilizzarsi, e per conseguenza a ridursi in gas, sono i soli che producono queste detonazioni col muriato ossigenato di potassa: tali sono il zinco, l' antimonio e l' arsenico; il solfuro di ferro ha pure questa proprietà, ma la deve alla grande proporzione di solfo che vi si trova. I detti chimici notano che il miscuglio di solfo e di carbone detona più fortemente che il solfo solo, il che dev' essere in ragione dell' acido carbonico che il carbone può formare; ma il solfo facilita e comincia l' effetto, come nella polvere da scoppio (314). Hanno eglino osser-

(1) Mém. de l' Inst.

vato che quelli tra questi miscugli che sono più facilmente infiammabili, producono, senza detonazione, una fiamma viva, allorchè si gettano nell' acido solforico. Ispiegano benissimo la differenza di tale effetto per mezzo della combustione, la quale, facendosi senza resistenza, non è accompagnata dallo sforzo prodotto per via dello svolgimento d' un gas nella percussione.

Tutte queste detonazioni, comparate all' infiammazione, sono adunque un effetto analogo a quello ch' è prodotto dalla semplice combustione del gas idrogeno, allorchè esso brucia tranquillamente col gas ossigeno ch' è in contatto con esso, o allorchè il miscuglio precedentemente fatto, detona formando istantaneamente il vapore dell' acqua inalzata ad un' alta temperatura, donde viene una percussione viva o repentina: nella combustione ordinaria del carbone, l' effetto è successivo, e l' acido carbonico che si produce, non è inalzato ad una temperatura così alta.

Convien dunque, affinchè le detonazioni abbino luogo colla percussione o colla elevazione di temperatura, che vi si trovi in una combinazione o in un miscuglio, dell' ossigeno condensato, ma provveduto del suo calorico, ed una sostanza infiammabile. Le condizioni che favoriscono quest' effetto, sono: 1° la debole aderenza dell' ossigeno alla base che lo tiene condensato; 2° la forte tendenza della sostanza infiammabile a combinarsi coll' ossigeno; 3° la grande quantità di calorico che vien rimossa dalla combinazione; 4° la volatilità d' una combinazione.

La rapidità dell' esplosione contribuisce molto anche agli effetti della detonazione, e dà la spiegazione delle differenze che tra essi si trovano. Una gran rapidità nell' effetto d' una picciola quantità di gas, che si produce, cagiona la rottura delle pareti che resisterebbero allo svolgimento più lento d'una quantità molto più considerabile di fluido elastico, e nondimeno tale detonazione produce poco splendore nello strepito, come Howard l' osserva (1). Una polvere fulminante che spezza le pareti che la contengono, non avrebbe ch' un picciolissimo effetto, se il suo gas trovasse poca resistenza per entrare in espansione. Ho potuto decomporre in una storta di vetro sette grani d' oro fulminante, i quali rinchiusi in un tubo metallico fortissimo, ma molto più picciolo, lo avrebbero fatto scoppiare (2). Un' osservazione di Howard fa ben vedere che questa rapidità d' azione è una causa degli effetti prodotti in uno spazio rinserrato, molto più potente che l' elevazione di temperatura che potrebbe aumentare la dilatazione del gas. Egli ha fatto detonare un miscuglio di polvere fulminante di mercurio, coperta di polvere da scoppio, e questa non detonò.

Tale rapidità d' azione è quella che forma la principale differenza che si osserva tra la polvere fatta col muriato sur-ossigenato di potassa e la polvere ordinaria; poichè la quantità di gas che si svolge nella detonazione dell' ultima, dev' essere più consi-

(1) Biblioth. Britan. t. XVI.
(2) Mém. de l'Acad. 1785.

derabile, avuto riguardo al gas azoto che dee formarsi. Ma l' effetto è molto più rapido colla prima in cui l'ossigeno passa più facilmente in combinazione: da ciò viene ch' essa fa facilmente scoppiare le armi da fuoco; ch' essa detona con una percussione molto più leggera di quella che sarebbe necessaria alla polvere ordinaria, e che s' accosta, atteso tali proprietà, all'oro, all' argento ed al mercurio fulminante.

Così, gli effetti tranquilli della semplice ossigenazione, che talvolta non ha altri indizj sensibili che quelli che dipendono dalle proprietà della combinazione che si è formata, appartengono con una gradazione non interrotta ai fenomeni i più sorprendenti. Se poi le stesse forze che la producono hanno una maggiore intensità, oppure se le circostanze ne favoriscono l'energia, l'ossigenazione è rimpiazzata dalla combustione, e questa dalla detonazione: gli effetti meccanici dell' ultima sono dovuti alla tensione delle combinazioni che si formano, e ch' è accresciuta da tutta l' azione del calorico messo in libertà.

SEZIONE II.

DEGLI ACIDI TERNARJ

CAPITOLO PRIMO

Degli acidi comunemente chiamati acidi vegetabili.

323. La combinazione dell' ossigeno col carbonio e coll' idrogeno, ci ha dato il gas idrogeno ossi-carburato, le cui proprietà dominanti dipendono dalla tendenza alla combinazione con una maggior proporzione di ossigeno.

Havvi un gran numero di altre combinazioni fisse che dovute sono alla riunione di questi tre elementi. Quelle nelle quali le proprietà dell' ossigeno dominano, formano una classe numerosa d' acidi, che potrebbero non essere riguardati, (qualora non si facesse attenzione che ai rapporti di composizione) se non come una modificazione dello stesso acido. Ma ciascun di essi

ha una esistenza bastantemente marcata dalla sua stabilità e dalle sue proprietà: nondimeno havvi un termine in cui questa divisione deve arrestarsi.

Siccome questa combinazione ternaria puo spesso formarsi nei vegetabili, così si sono distinte le sue varietà col nome di acidi vegetabili; ma l' arte chimica è giunta a produrre la maggior parte di questi acidi, prendendo il carbonio e l' idrogeno nello stato di divisione e di condensazione in cui essi si trovano in molte sostanze, ed è giunta non meno a trasformare reciprocamente detti acidi per mezzo dell' azione dell'ossigeno, in pari modo condensato in una debole combinazione: si possono adunque, indipendentemente dalla loro origine ordinaria, considerare le proprietà di questi acidi subito dopo le combinazioni binarie egualmente acide, quantunque abbiano queste un' origine differente.

Siffatte circostanze hanno condotto i chimici a comparare gli acidi, dovuti alla combinazione dell' ossigeno col carbonio e l' idrogeno, colle modificazioni che provano gli acidi, secondo le proporzioni d' ossigeno e d' azoto, o di solfo e di fosforo, ch' entrano nella loro composizione, e secondo lo stato più o meno condensato nel quale l' ossigeno vi si trova; ma l' introduzione d' un terzo elemento, che può anch' esso variare per la sua condensazione e la sua quantità, rende tali modificazioni più numerose e più difficili a

determinarsi: d' altronde vedremo che questa supposizione sulla composizione degli acidi ternarj, ch' è propria a rappresentare i principj d' azione ch' essi rinchiudono, non è esattamente conforme a quanto l' osservazione ci fa conoscere sullo stato dei loro elementi.

Esaminerò, in questi acidi, le proprietà distintive per cui essi contribuiscono agli effetti chimici, cercherò di trovare nelle proporzioni dei loro elementi, e specialmente nella loro costituzione particolare, le ragioni delle loro differenze caratteristiche, della loro produzione, e della loro decomposizione.

324. Tali acidi sono il malico, il tartaroso, il citrico, l' ossalico, il saccarolatico, il gallico, l' acetico, il benzoico ed il succinico, a cui si possono aggiugnere il canforico, il soverico, il piro-tartaroso, il piro-mucoso, il piro-legnoso, il formico, e probabilmente molti altri ancora, che presenterebbero delle proprietà un pò distinte a cagione di alcune differenze nelle proporzioni o nello stato degli elementi. Ho già altrove notato che una divisione troppo minuziosa delle proprietà acide non era che un lusso poco vantaggioso alla scienza. Essa stabilirebbe delle distinzioni che sarebbono inutili, perchè non servirebbero che a indicare delle proprietà le cui picciole differenze debbono essere neglette, in un tempo particolarmente in cui rimane alla chimica un campo così vasto e così fecondo da mietere;

ma vi sono parecchi di questi acidi che esigono un' attenzione particolare per la loro proprietà, per la viva luce che spargono su molti fenomeni chimici, e per il loro uso nelle arti.

Mentre tali acidi conservano la loro costituzione ed agiscono con una affinità risultante, ciascun di essi dee venir considerato come una sostanza semplice. Sotto questo rapporto differiscono principalmente tra essi per la loro volatilità, per la loro capacità di saturazione, e per la proprietà di formare dei sali più o meno solubili, colle differenti basi alcaline e metalliche.

Gli uni sono dunque volatili e possono passare colla distillazione senza decomporsi; gli altri non possono subire quest' operazione senza non venir decomposti, e debbono essere considerati come fissi, poichè la loro affinità risultante cessa, tosto che l' unione dei loro elementi è rotta. Da questa disposizione derivano le differenze che dipendono dalla volatilità e dalla fissezza, così tra essi, come quando vengono comparati con degli altri acidi che hanno una volatilità od una fissezza differente, e convien loro applicare tutto ciò ch' è stato esposto sopra gli effetti che provengono da una differenza nella disposizione elastica. Relativamente alla capacità di saturazione, havvi una gran differenza tra questi acidi. L' acido ossalico, in tal proposito sembra prevalere sopra tutti gli altri; nondimeno, non si ha ancora che un così picciolo numero di fatti stabiliti con suffi-

ciente esattezza, che non si debbono riguardare le cognizioni che abbiamo intorno a ciò se non come indizj che hanno bisogno di determinazioni più precise. L' acido citrico è il solo che sia stato esaminato con qualche precisione da Vauquelin (1) e m' accingo tosto a rammentare i risultati delle sue sperienze.

Secondo i detti risultati, 100 parti di citrato di potassa contengono 55,55 d' acido, e 45,45 di potassa. Il citrato di soda 60,7 di acido, e 39,3 di soda; il citrato d' ammoniaca, 62 d' acido, e 38 d' ammoniaca, (vedremo in appresso che la soda e l' ammoniaca seguono degli altri rapporti di quantità con tutti gli altri acidi). Il citrato di barite, parti eguali d' acido e di barite; il citrato di calce 37, 34, e 62,66 d'acido. Secondo Proust, quest' ultimo citrato è formato all' incirca di 30 di calce e di 70 d' acido (2).

325. La proprietà per cui gli acidi ternarj contribuiscono vieppiù ai fenomeni chimici, e ch' è d' un uso più frequente, si è quella di formare dei sali solubili od insolubili colle differenti basi alcaline, e di servire colla combinazione di queste proprietà a produrre le separazioni di cui si ha d' uopo per riconoscere la composizion delle differenti sostanze.

(1) Syst. des Conn. Chim. tom. VII.
(2) Journ. de Phys. tom. LII.

Si trovano in tali proprietà comparative i rapporti che ho osservati tra le disposizioni delle sostanze che formano insieme una combinazione (198). L' acido citrico, e specialmente l'acido tartaroso, e l' ossalico, che hanno naturalmente una forza di coesione che li fa cristallizzare, e che esigono una quantità d' acqua più o meno grande per prendere lo stato liquido, formano dei sali insolubili colle basi terrose, e con gli ossidi metallici; ciò che ha fatto loro attribuire un' affinità con queste basi superiore a quella di alcuni altri acidi che possono avere nulladimeno una capacità di saturazione maggiore.

Schéele dice, è vero, che l'acido citrico non precipita le dissoluzioni di piombo, di mercurio e d' argento; ma alcune sperienze di Vauquelin sembrano provare ch' esso forma dei sali insolubili con parecchi ossidi metallici, qualora non soffra decomposizione e non sia in eccesso.

Lo stesso acido saccarolatico, che sembra non avere che una debolissima acidità o capacità di saturazione, ma che ha poca solubilità, forma dei sali cristallizzabili colla potassa e la soda, e dei sali insolubili colla calce, la magnesia, la barite, non che, senza dubbio, colla stronziana, e precipita queste basi terrose dalla loro dissoluzione, agisce in egual modo con molti sali metallici, e li precipita anche tutti se essi s' impiegano nello stato neutro, per evitare l' azione di un eccesso d' acido.

Al contrario, l' acido acetico forma dei sali più o meno solubili colle basi alcaline e con gli ossidi metallici. L' acido malico ha delle proprietà intermediarie.

326. Schéele, con quella sagacità che lo caratterizza, si è servito della differenza di solubilità degli acidi e delle loro combinazioni, per separare quelli che si trovano nei succhi vegetabili nei quali parecchi sono confusi tra essi e con altre sostanze. Non è inutile, pei giovani chimici, il notare le differenze di metodi di questo eccellente modello, e di far vedere, con un nuovo esempio, come le proprietà delle combinazioni si legano con quelle dei loro elementi.

Per separare l' acido citrico dalle sostanze mucilaginose colle quali è mescolato nel succo di cedro o di limone, Schéele forma un citrato calcareo che si precipita. Si è egli servito dello stesso metodo per separare l' acido tartaroso dal tartrito acidulo di potassa; ma il citrato ed il tartrito di calce che sono insolubili nell' acqua, cedono facilmente all' azione degli acidi e si lasciano disciogliere: non è lo stesso del solfato di calce, poichè quantunque non abbia che poca solubilità nell'acqua oppone all' azione degli acidi una forza di coesione più considerabile, e resiste loro a meno che essi acidi non sieno energici e condensatissimi. La differenza di solubilità è ancora maggiore ad una temperatura elevata

come è quella che s' impiega per quest' operazione.

Se adunque si mescola dell' acido solforico col citrato o col tartrito di calce, si forma e si separa del solfato di calce, che si sostituisce ai sali ch' erano solubili per mezzo d' un eccesso d' acido.

Se in luogo di precipitare il tartrito acidulo di potassa per mezzo della calce, s' impiega del carbonato di calce, non havvi che la porzione d' acido che passa lo stato neutro, la quale possa eliminare l' acido carbonico; di modo che l'acido tartaroso si divide tra la calce, liberata dall'acido carbonico per formare con essa un sale insolubile, e tra la potassa che forma del tartrito di potassa. L'ossido di piombo ha prodotto lo stesso effetto nelle sperienze di Rouelle (1).

Convien osservare che nella preparazione dell' acido citrico, è più vantaggioso che si trovi un picciolo eccesso d'acido solforico, di quello che si trovasse un eccesso di calce; il primo vien separato facilmente dall'acido citrico, per mezzo della forte azione ch' esso esercita sull' acqua, e della forza di cristallizzazione che possiede l' acido citrico, in luogo che se questo ritenesse un po' di calce, l' eccesso col quale esso agirebbe, la renderebbe solubile, il che sarebbe un

(1) Hilaire Rouelle, Tableau de l'Anal. chim.

ostacolo alla sua cristallizzazione, come abbiamo veduto relativamente ai sali che distruggono colla loro azione reciproca la loro proprietà di cristallizzare (77).

L' acido malico non poteva essere separato con questo mezzo, perchè non forma un sal insolubile colla calce, nè fa con essa un sal cristallizzabile, per quel che sembra, se non quando la combinazione ha perduto una parte del suo acido; quella però ch' esso produce con l' ossido di piombo è insolubile. Schéele ha dunque formato un malato di piombo: questo malato si trova nello stesso caso del citrato e del tartrito di calce; la sua insolubilità non resiste all' azione degli acidi: si decompone dunque, e se ne separa l. acido malico per mezzo dell' acido solforico, che produce un solfato insolubile negli acidi.

L' ossalato di calce ha una forza di coesione molto maggior di quella del tartrito e del malato: tale differenza ha obbligato Schéele ad impiegare un altro metodo, allorchè egli ha voluto separare l' acido ossalico, dalla base alcalina colla quale esso si trova in alcune sostanze vegetabili in ossalato acidulo. Fu d' uopo cercare un ossalato che potesse cedere la sua base ad un altro acido, atto a formare con essa una combinazione più insolubile. L' ossalato di barite presenta tale proprietà: la sua insolubilità è minore di quella dell'

ossalato di calce, poichè la calce produce un precipitato con l' acqua ch' è stata sull' ossalato di barite. Può anche formare un ossalato acidulo che cristallizza, ma che può essere decomposto per mezzo dell' acqua, come i solfati aciduli (204). Nello stato neutro e solido, l' ossalato di barite cede all' azione degli acidi più facilmente che l' ossalato di calce; si può adunque, dopo aver formato l' ossalato di barite, decomporlo per mezzo dell' acido solforico, che produce colla base un solfato che ha al contrario una forza di coesione maggiore del solfato di calce.

L' ossalato di calce puo, a dir vero, essere disciolto per mezzo d' un acido, d' onde viene che alcuni chimici avendo riguardato l' acido ossalico come molto atto a scoprire la calce tenuta in dissoluzione per mezzo d' un acido, altri poi hanno osservato ch' esso non era che un indizio infedele; ma non v' è più incertezza allorchè si satura l' acidità per mezzo dell' ammoniaca, come osserva Darracq (1) perchè l' eccesso d' acido non si trova più opposto all' insolubilità che non si misura allora che con l' azione dell' acqua.

Nondimeno la forza di coesione dell' ossalato di calce sembra troppo considerabile, relativamente a quella del solfato di calce, perchè si

(1) An. de Chim. t. XL.

possa decomporlo per mezzo dell' acido solforico, come si può farlo pel malato e pel tartrito di calce, o almeno il metodo non darebbe che una decomposizione incompleta e assai meno avvantaggiosa.

Il solfato di piombo, relativamente all' ossalato di piombo, ha le proprietà stesse del solfato di barite, comparato all' ossalato di barite. Si presentano adunque due mezzi di separare l' acido ossalico dalle sue basi alcaline e se ne potrebbero ancora trovare degli altri simili. L' acido ossalico, separato così dalla sua base si è trovato non differire dall' acido ch' era conosciuto sotto il nome d' acido dello zucchero.

L' acido ossalico e l' acido tartaroso ricevono (200) dalla forza di coesione che loro è propria, la proprietà di formare delle combinazioni insolubili colle basi che hanno poca solubilità, e colle altre, dei sali aciduli che hanno una solubilità molto minore di quella delle combinazioni neutre colle stesse basi. L' acido produce qui un effetto analogo a quello per cui gli alcali che hanno della solubilità precipitano le basi che ne sono sprovvedute, diminuendo l' azione che un acido esercitava sopra esse, e con la quale sormontava l' effetto della loro forza di coesione (65).

L' acido ossalico e l' acido tartaroso formano adunque con la potassa, la soda e l' ammoniaca dei sali che sono molto meno solubili nello stato

acidulo, di quando sono nello stato neutro; ma l' acido tartaroso possiede questa proprietà ad un più alto grado che l' acido ossalico: il tartrito acidulo di potassa esige, secondo Bergman, 150 parti di acqua per disciogliersi, mentre l'ossalato acidulo di potassa ne richiede molto meno, ed offre una differenza molto più picciola tra la sua solubilità e quella dell' ossalato di potassa.

Il tartrito acidulo di potassa tende adunque a separarsi, per la sua forza di coesione, da tutte le combinazioni in cui aveva acquistato una maggiore solubilità, e tende a formarsi in tutte le circostanze in cui gli elementi che lo compongono sono a contatto e nello stato liquido. Si trova in questa proprietà, 1.° la causa della decomposizione parziale del tartrito di potassa per mezzo d' un acido debolissimo, come è l' acido acetico, il quale, coll' azione che esercita sulla base alcalina, indebolisce abbastanza la forza con cui questa base s' opponeva alla separazione del tartrito acidulo di potassa; 2.° quella della decomposizione parziale del solfato, del nitrato e del muriato di potassa per mezzo dell' acido tartaroso, che produce colla soluzione di questi sali a cui esso toglie una porzione d' alcali, un precipitato di tartrito acidulo di potassa.

La soda forma coll' acido tartaroso, un acidulo molto più solubile del tartrito acidulo di potassa; da ciò viene che l' acido tartaroso non produce

precipitato coi sali a base di soda: è nondimeno assai verisimile che se si facesse l' esperienza con molto meno acqua, si avrebbe egualmente un precipitato; ma l' ammoniaca avendo la proprietà stessa della potassa, l'acido tartaroso toglie ancora una parte della loro base ai sali ammoniacali, per formare del tartrito acidulo d' ammoniaca.

Quantunque l' ossalato acidulo di potassa, abbia meno insolubilità del tartrito acidulo di potassa, l' acido ossalico ha pure, secondo l' osservazione di Scheele, la proprietà di decomporre il nitrato di potassa, ed anche tutti i sali neutri a base di potassa e di soda; ma per ottenere questa decomposizione, conviene impiegare in uno stato di concentrazione, le soluzioni saline, e quelle non meno dell' acido ossalico.

327. Le proprietà che ho qui esaminate, appartengono agli acidi ternarj, dall' istante della loro formazione, fino alla loro decomposizione: esse sono derivate dall' affinità risultante per mezzo della quale essi tendono a combinarsi come se fossero sostanze semplici, e dalla disposizione più o meno grande a prendere lo stato solido, il quale si combina con quella delle basi che loro si associano, e dalla condensazione ch' è dovuta alla combinazione. Gli effetti di questa condensazione differiscono secondo la capacità di saturazione; possono anche ricevere alcune variazioni dalla figura che si determina (214), o da qualche altra condizione che fugge: per lo che, quantun-

que i fenomeni lasciano riconoscere l' azion principale delle cause che ho indicate, conviene tuttavia verificare coll' esperienza le proprietà di ciascuna combinazione. Tanto più è necessario ciò, come si è veduto, quanto che una picciola differenza nella solubilità per mezzo dell' acqua o per mezzo degli acidi, ovvero nella forza di coesione, può divenir efficace per determinare delle combinazioni, con le quali si separano differenti sostanze, e si giunge a conoscere quelle che appartengono ad un composto, o che si trovano in un miscuglio.

Dopo tali nozioni positive, passiamo a quelle che aver si possono intorno alla composizione e decomposizione dei detti acidi. Li ho supposti, con Lavoisier, formati d' ossigeno, d' idrogeno e di carbonio, perchè tale supposizione basta a dare un' idea chiara delle loro proprietà generali; nondimeno l' azoto entra nella composizione dell' acido tartaroso, secondo le osservazioni di Hassenfratz, e probabilmente contribuisce alle sue proprietà distintive. In fatti, allorchè si calcina il tartrito acidulo di potassa ad un calor sufficiente; il residuo forma un pò di prussiato di ferro colle dissoluzioni di questo metallo, ed allorchè esso si distilla, il liquido acido che si ritrova nel recipiente, contiene un pò d' ammoniaca (1). Ma

(1) Tableau de l'Anal. chim.

siccome non si scorge l' influenza che l' azoto può avere sulle proprietà di quest' acido, così negligerò qui questo elemento.

Facendosi attenzione sulle circostanze della formazione e della decomposizione degli acidi ternarj, non basta più il considerarli come una combinazione di tre elementi, che non varia che per le loro proporzioni; ma convien riguardarli come una combinazione di ossigeno con una sostanza composta, nella quale gli elementi si trovano uniti più intimamente: di maniera che hanno tutti una base che differisce per le proporzioni e per la condensazione. In tal guisa, l' acqua ch' è una combinazione d' ossigeno e d' idrogeno condensato, si unisce al gas ossigeno, oppure il gas ossigeno si discioglie nell' acqua senza che si debba riguardare quest' unione come dovuta a questi elementi riuniti in un medesimo stato di condensazione, ed esercitanti un' azion chimica che non è determinata che dalla natura di ciascuna sostanza.

Sembra adunque che, nella maggior parte degli acidi ternarj, una sostanza composta di carbonio, d' ossigeno e d' idrogeno, agisca con una forza risultante sull' ossigeno, e divenga acido sopraccomponendosi con esso; questa base sembra differire in essi acidi, tanto rispetto alle proporzioni degli elementi che la compongono, quanto rispetto alla costituzione ch' essi vi conservano; in-

torno a ciò per altro non si possono formare che delle congetture.

Quando l' acido nitrico agisce sopra una sostanza vegetabile, il primo acido che si forma è l' acido malico. Quest' acido si decompone facilmente per via del calore, e lascia un carbone voluminoso e leggero, simile a quello che si ottiene dalle sostanze zuccherose (1): prova facilmente anche una decomposizione spontanea; allorchè l' acido muriatico ossigenato agisce sulle sostanze vegetabili, non può esercitare ch' una azion debole, atteso lo stato suo di dilatazione, nè si forma con questo mezzo che dell' acido malico. Mediante un' azion un pò forte, l' acido nitrico produce dell' acido ossalico, ed è probabile che una porzione dell' acido malico che si era da prima formato, prenda con ciò il carattere dell' acido ossalico; quest' ultimo non prova decomposizione spontanea, resiste molto più alla sua decomposizione per mezzo del fuoco, ed in essa non lascia quasi niente di cbrbone, ma si riduce in un liquido che sembra approssimarsi all' acidoacetico, in gas acido carbonico, ed in gas idrogeno ossi-carburato.

Da tali osservazioni si può concludere che l' ossigeno è più abbondante e più condensato nell' acido ossalico che nell' acido malico; che

(1) Syst des Conn. Chim.

quest' ultimo conserva in parte le proprietà della sostanza vegetabile, e che dev' esser piuttosto considerato, relativamente alla sua composizione come quella sostanza vegetabile acidificata o servente di base all' ossigeno, anzi che come un acido risultante della nuova unione dei suoi tre elementi. L' azione maggiore dell' acido nitrico finisce col distruggere la combinazione che formava la sostanza vegetabile, e l' acido ossalico molto più potente e più stabile, succede all' acido malico; di maniera che l' acido ossalico sembra esser quello dei due acidi ternarj la cui base conserva meno un' esistenza particolare.

Alcune sostanze danno, oltre all' acido malico ed ossalico, quello ch' è stato nominato acido saccarolattrico, perchè Scheele in origine l' ha tratto dal zucchero di latte, ed ancora non si conoscono le differenze di composizione che lo distinguono.

Fourcroy ha sostituito al detto nome quello di acido mucoso. Io non credo di dover adottare questa denominazione; 1° perchè non è una proprietà esclusiva del mucoso, di poterlo formare: il zucchero di latte è manifestamente una sostanza zuccherosa; 2° perchè non tutte le sostanze mucose ne producono; la gomma arabica, per esempio, non ne dà, mentre molto se ne ottiene dalla gomma adragante; 3° perchè questa desinenza in *oso*, come riflette Chenevix, sup-

pone la proprietà di subire un cangiamento analogo a quello che soffrono l'acido solforoso e l'acido fosforoso, allorchè passano allo stato d'acido solforico e d'acido fosforico: il che non accade ad alcuno degli acidi che ho indicati come ternarj. Non è dunque che con una inconvenienza di nomenclatura, che non nego, e che forse dev'essere rettificata, che io conservo la denominazione d'acido tartaroso.

328. L'acido citrico e l'acido tartaroso mi sembrano aver tra essi dei rapporti simili a quelli che ho fatto osservare tra l'acido malico e l'acido ossalico. Non si è ancora prodotto acido citrico per mezzo dell'acido nitrico, e Scheele, sottomettendolo all'azion di quest'ultimo acido, non ha potuto formare acido ossalico: Fourcroy e Vauquelin sono giunti ad ottenerne una picciola quantità, ma impiegando molto acido nitrico. Non havvi ancora che un'osservazione molto dubbiosa sulla formazione dell'acido tartaroso per mezzo dell'acido nitrico. La produzione dell'acido ossalico, col suo intermezzo, sembra egualmente o difficilissima od impossibile.

L'acido tartaroso si decompone spontaneamente nello stato di tartrito acidulo di potassa (1), e lascia la potassa nello stato di carbonato, unito

(1) Mém. de l'Acad. des Sciences, 1782.

ad una quantità notabile di olio: si distrugge esso facilmente per l' azione del calore, dando un pò d' acido d' un altro carattere, molto olio, molto acido carbonico, molto gas idrogeno ossi-carburato, e lascia un carbone voluminoso.

L' acido citrico resiste molto più alla sua decomposizione, e lascia molto meno carbone. Fourcroy che ne ha dato l' analisi, non fa menzione d' olio: forse si è desso distrutto pel forte calore ch' è necessario per decomporre quest' acido. Forse se ne otterrebbe, decomponendosi un citrato; ma ciò che mi porta a sospettare che ve ne entri nella composizione di quest' acido, non men che in quella dell' acido tartaroso, si è ch' io trovo, in tale supposizione, una ragione perchè l' acido nitrico, che agisce particolarmente sull' idrogeno delle sostanze vegetabili, non possa produrre nè quest' acido, nè l' acido tartaroso. Noterò inoltre che, per mezzo della vegetazione, uno di questi acidi prende facilmente la natura dell' altro; così Scheele ha osservato che le uve, prima della loro maturità, non contenevano che dell' acido citrico, e Rouelle, come pure parecchi altri chimici dopo di lui, ha tratto del tartrito acidulo di potassa, dal suco delle uve in istato di maturità; si sa che se ne depone una quantità considerabile nei vasi che contengono il vino. Congetturo adunque che questi due acidi analoghi debbano aver per base una sostanza oleosa la

cui proporzione sia maggior nell' acido tartaroso che nell' acido malico.

329. L' acido acetico si distingue dai precedenti per una disposizione molto più debole a prendere lo stato solido, e per una maggiore volatilità; di modo che, esso forma, con le basi alcaline e con gli ossidi, dei sali molto più solubili, e per la sua elasticità passa colla distillazione senza provare decomposizione alcuna: perciò ancora, il luogo che occupava nelle combinazioni, allorchè è sottomesso all' azione del calore, lo cede agli acidi più fissi, indipendentemente dalla capacità di saturazione (156).

Priestley ha osservato che l' acido acetico poteva prendere la forma d' un gas permanente, ch' egli ha chiamato *aria acida vegetabile*; ma l' acqua lo assorbe facilmente, e l' acido acetico può esser riguardato come una dissoluzione di questo gas per mezzo dell' acqua di cui ne aumenta poco il peso specifico. Allorchè questo acido è molto diluito nell' acqua, si può separarnelo per mezzo della congelazione, ma soltanto fino ad un certo punto, perchè finisce per congelarsi con essa; di modo che la sua concentrazione vien limitata da questa circostanza, e non può essere spinta con ciò a quel termine a cui può giugnere con altri mezzi.

Se si considera la disposizione elastica dell' acido acetico e la debolezza della sua acidità, si

troverà probabilissimo che le sue proprietà distintive dipendano dallo stato di dilatazione nel quale si trovano l' ossigeno e l' idrogeno che entrano nella sua combinazione.

Tale congettura s' appoggia ancora sulle circostanze della sua formazione. E' quasi sempre per mezzo dell' assorbimento del gas ossigeno atmosferico che esso vien prodotto, e questo gas opponendo una resistenza alla sua fissazione, ritiene una parte della sua elasticità, come abbiamo veduto che quello ch' era assorbito dagl' idrosolfuri formava a principio dell' acido solforoso (290).

Qualora se ne produca trattando le sostanze vegetabili e l' alcool con l' acido nitrico e l' acido muriatico ossigenato, può ciò provenire dall' ossigeno che esisteva in queste sostanze, quantunque fossero senza acidità. Allorchè s' impiega la distillazione, la dilatazione che provano le parti elementari può determinare la formazione dell' acido acetico. Non vi è nemmeno bisogno della distillazione, perchè un effetto simile possa esser prodotto; basta che un acido eserciti un' azion potente sopra una sostanza vegetabile, perchè questa combinazione si produca per l' associazione che tende a formare i suoi elementi, per mezzo del calore che accompagna quest' azione: così l' acido solforico determina la formazione dell' acido acetico in forza dell' azione sua su

molte sostanze vegetabili, come ha di già osservato Fourcroy.

In fatti, gli acidi ternarj si cangiano, per mezzo della distillazione, in acido acètico, oppure in acidi analoghi, come sono l' acido piro-mucoso, il piro-tartaroso ed il piro-legnoso i quali differiscono così poco dall' acido acetico, che conviene confonderli nel metodo chimico, nella guisa istessa che Fourcroy e Vauquelin l' hanno provato. In tale cangiamento una parte della base che forma questi acidi è ritenuto dalla sua fissezza, e ciò che costituisce in seguito l' acido acetico, dee ricever quel grado di espansione che lo metta in istato di sopportare la distillazione; ma questa condizione si dee rendere guardinghi sulle indicazioni che si traggono dai prodotti d' una distillazione, essendochè dal trovarsi un acido acetico ad un acido analogo, non ne risulta già ch' esso esistesse del tutto formato nella sostanza da cui si tragge. Così pure, allorchè si rettifica colla distillazione un acido composto, e che si rinviene in quello che è passato nel recipiente, le proprietà dell' acido acetico, non bisogna concludere, senza precauzione, che tale fosse la natura dell' acido avanti la distillazione.

I detti chimici hanno ancora fatto vedere recentemente che l' acido formico non è che un

miscuglio d'acido acetico e d'acido malico (1).

Gli altri acidi ternarj possono non solamente essere cangiati in acido acetico, allorchè per l'azion del calore, abbandonano una parte del loro carbone, e che i loro elementi che resistono meno a quest'azione, si separano volatilizzandosi, ma lo stesso cangiamento può aver luogo per mezzo dell'azione d'un ossido metallico. Così, quando si tratta l'acido ossalico col manganese ossidatissimo, prova una decomposizione nella quale si forma dell'acido carbonico e dell'acido acetico; questo si combina allora col manganese ricondotto ad uno stato di ossidazione che conviene alla sua combinazione con questa specie d'acido. In molte occasioni, debbonsi, senza dubbio, operare trasmutazioni simili d'acidi ternarj per mezzo degli ossidi metallici. Benchè non se ne sieno osservate che poche fino ad ora, non si debbono però perderle di vista, allorchè si esamina l'azione mutua di queste sostanze.

Se l'acido acetico non è decomposto per mezzo del calore quand'è libero; non è lo stesso allorchè vien ritenuto da una base: in tale stato sopporta, senza volatilizzarsi, un grado di calore più considerabile, e i suoi principj i più volatili si separano e formano delle combinazioni più elastiche, quali sono l'acido carbonico e

(1) Bulletin de la Soc. Philom.

un gas infiammabile, che sembra essere l'idrogeno carburato (*Nota* XIX), mentre una parte del carbone si separa e forma un residuo. Gli effetti di questa decomposizione variano secondo l'energia della base, e secondo la sua natura, specialmente se un ossido sia quello che vi contribuisca, intervenendo col suo ossigeno; così si ottiene, coll' acetito di piombo, un liquore infiammabile le cui proprietà sono poco conosciute (1).

L' espansione ch' io suppongo negli elementi dell' acido acetico, e la debole unione di questi elementi spiegano la decomposizione spontanea dell' acetito di potassa, che è molto più facile che quella del tartrito, e che dà nel suo risultato un alcali cangiato in carbonato ed unito con una picciola quantità d'una sostanza che ha l'apparenza oleosa (2).

Quando si sottomette alla distillazione l' acetato di rame, l' acqua si vaporizza ed abbandona questo sale avanti che l' acido si separi o si decomponga; dopo a ciò, una porzione dell' acido è decomposta e riduce l' ossido, mentre un'altra porzione passa colla distillazione in uno stato di gran condensazione: quest' è ciò che venne denotato col nome di *aceto radicale*.

(1) Rouelle, Tableau de l'Anal. chim.

(2) Mém. de l'Acad. 1782.

330. Ingannato da alcune apparenze (1), io aveva preteso che l' acido che si trae colla distillazione dall' acetato di rame, avesse delle proprietà che lo distinguessero dall' acido comune: su tale fondamento, si è creduto dover distinguere l' acido acetico e l' acido acetoso, riguardando il primo come dovuto ad una maggior proporzione d' ossigeno, e come analogo all' acido solforico ed all'acido fosforico, comparati all' acido solforoso e all'acido fosforoso: non era questa che un' esuberanza d'una teoria feconda e nuova.

Adet esaminò quest' oggetto con maggior diligenza. Fece egli vedere; 1.° che quando si distilla l' acetato di rame, l' ossigeno che l' ossido perde non è impiegato che alla produzione dell' acido carbonico: soltanto una picciolissima quantità, o serve a formare dell' acqua, o entra piuttosto nella composizione dell' idrogeno ossi-carburato che si trova coll' acido carbonico; 2.° che l' acido che si ottiene, distillando l' acetato di rame, non presenta alcuna differenza reale dall' acido acetoso, e forma, colle basi alcaline, delle combinazioni, le quali non differiscono essenzialmente; 3.° che ossigenando l' acido che si riguardava come acetoso, per mezzo dell' acido muriatico ossigenato, esso veniva distrutto, in vece di comunicargli le proprietà attribuite all'

(1) Mém. de l'Acad. 1783.

acido acetico; 4.° che i due acidi formavano, coi metalli, delle combinazioni esattamente simili. Egli concludeva che la loro differenza non dipendeva probabilmente che dalla quantità d'acqua, la quale era molto maggiore nell' acido acetoso che nell' acido acetico. Tuttavia Adet aveva osservato qualche differenza tra le combinazioni dei due acidi colla potassa e colla soda, e Chaptal fece vedere che l' acido acetoso dava, in alcune circostanze, degli indizj d' una quantità di carbone maggiore che l' acido acetico, specialmente allorchè si trattavano coll' acido solforico (1).

In fine Darracq ha dissipato tutte le nubi che potevano ancora rimanere in tal proposito (2); egli ha confermato la maggior parte dei risultati che Adet aveva annunciati, ed ha fatto vedere con molte sperienze comparative, che l' uno e l' altro acido producevano le stesse combinazioni, e davano li medesimi prodotti nella loro decomposizione; che la sola differenza consisteva in un po' di sostanza mucilagginosa che si separa, allorchè l' acido, che si riguardava come acetoso, entra in combinazione, ed in una maggior proporzione di acqua; egli l' ha ricondotto allo stato d' acido acetico, distillandolo più volte sul muriato di calce, che riteneva ad ogni ope-

(1) Ann. de Chim. tom. XXVII.

(2) Ibid. tom. XLI.

trazione una parte dell' acqua, ed allora egli ha potuto formare dell'etere con quest' acido e l'alcool, come pure con l' acido acetico tratto dall' acetato di rame. E' dunque indubitabile che non bisogna più distinguere l'acido acetoso dall'acido acetico, e che non si dee conservare nella nomenclatura che l' ultimo.

Dipende adunque dall' affinità dell' acido acetico per l' acqua e dalla picciola differenza che si trova tra la loro volatilità, il non poter giugnere a privarlo bastantemente di questo liquido, affine di portarlo a quel punto di condensazione che ha allorchè si tragge dall' acetato di rame; la congelazione non basta per separare quest' acqua, poichè, come ho fatto osservare, lo stesso acido acetico si congela con essa, allorchè la temperatura è abbassata al punto che sarebbe necessario per separarne l' acqua più completamente.

Vastendorf aveva indicato un mezzo di procurarsi l' acido acetico ad un grado di concentrazione bastantemente avanzato, distillando l'acetato di potassa colla metà del suo peso d' acido solforico. Lowitz ha perfezionato questo metodo, per mezzo del quale egli ha ottenuto il più alto grado di concentrazione; perciò, egli distilla 3 parti d' acetato di potassa con 4 parti d' acido solforico; allora l' acido solforico che si trova in eccesso ritiene l' acqua che aveva l' acetato di

potassa, e che distillandosi sarebbe passata coll' acido acetico. Egli distilla una seconda volta l' acido ottenuto dalla prima distillazione con dell' acetato di barite, che ritiene l' acido solforico che vi si può trovare, e l' acido acetico, dopo ciò, è talmente condensato, che si riduce in cristalli (1).

Due altri acidi volatili, il benzoico ed il succinico, sembrano aver per base una resina, o piuttosto un olio volatile, di modo che essi sono facilmente infiammabili. La loro acidità è sì debole, ch' egli è difficile il determinare le proprietà delle loro combinazioni, e già non abbiamo intorno ad esse proprietà che delle cognizioni imperfette ed anche contraddittorie: cosicchè si riguarda il benzoato di calce, come dotato d' una abbastanza grande solubilità, e nondimeno si dice che l' acqua di calce forma un precipitato col benzoato di potassa, senza che s' abbia determinata la causa di simile differenza.

La composizione dell' acido benzoico meriterebbe un attenzion particolare, non solamente perchè esiste in parecchie sostanze resinose, ma specialmente perchè si trova nell' orina dei fanciulli, secondo l' osservazione di Scheele, ed in quella di tutti gli animali erbivori, e nelle acque di concime, secondo le osservazioni di Fourcroy e di Vauquelin.

(1) Journ. de Van Mons. n. 4.

Relativamente alla composizione degli acidi ternarj, ho avventurato delle congetture che confonder non si debbono colle conseguenze che ho tirate dalle proprietà che distinguono questi acidi, e che sono verificate coll' esperienza.

Ho dedotto da queste ultime considerazioni le proprietà delle combinazioni ch' essi formano, e principalmente quelle che dipendono dalla forza di coesione che si trova tanto nell' acido, come nella base colla quale esso si unisce, e ch' è accresciuta dalla condensazione che produce la combinazione.

CAPITOLO II.

Dell' acido prussico.

331. Gli acidi ternarj, che ho considerati nel precedente capitolo, hanno una costituzione che è poco soggetta a variare; di modo che portano nelle loro combinazioni delle proprietà che si possono sempre comparare tra esse, e che sono sempre analoghe a quelle degli altri acidi che agiscono con una affinità diretta, o con un'affinità risultante, mentre non provano decomposizione alcuna. Non è lo stesso dell' acido prussico. La costituzione sua prova delle grandi variazioni che modificano considerabilmente le sue proprietà.

Riguardo a ciò, può esser comparato all' acido muriatico ossigenato, con la sola differenza, che si allontana esso molto più dagli acidi e che non prende realmente questo carattere se non quando è sopraccomposto.

L' acido prussico non fissò a principio l' attenzione dei chimici che per le proprietà del prussiato di ferro, la cui scoperta fu dovuta al caso soltanto. Macquer apprese a combinarne il principio particolare cogli alcali, e a farlo passare, col loro mezzo, in altre combinazioni; ma non si erano formate che vane congetture sulla sua formazione e sulle sue proprietà distintive. Dobbiamo a Scheele i mezzi di separarlo ossia di isolarlo, non che la cognizione delle qualità chimiche che ha in tale stato, e quella ancora della maggior parte delle combinazioni che può formare.

Siccome le proprietà dell' acido prussico scoperte da Scheele, e quelle che furono riconosciute dappoi, non mi sembrano essere state inserite ne' trattati di chimica che in un modo incompleto, e siccome inoltre mi sembra che in questi ultimi tempi, i chimici siansi formate dalle idee poco esatte sulle sue combinazioni, così le rammenterò con qualche minutezza. Mi credo impegnato a ciò fare e per l' importanza sua nelle arti e per quella che ha nell' analisi delle sostanze animali da cui è prodotto.

Scheele avendo mescolato un acido col prussiato di potassa e di ferro, ch'è dovuto a Macquer, e ch'io non denoterò che col nome di prussiato di potassa, osservò che sottomettendo questo miscuglio alla distillazione, passava un liquido che conteneva il principio colorante, e che durante questa operazione, rimaneva del prussiato di ferro nella storta. Questo liquido non altera i colori vegetabili. Allorchè si combina cogli alcali, non li neutralizza alla maniera degli altri acidi. Tutti gli acidi lo svolgono da questa debole combinazione, e lo stesso acido carbonico che sparso si trova nell'atmosfera, basta per produrre un simile effetto. Sembra anche che l'azione dissolvente dell'aria atmosferica possa sprigionarlo poichè gli alcali non ne sopprimono intieramente l'odore. Se dunque si versa un acido su questa combinazione, la sostanza che si chiama acido prussico, si svolge prendendo lo stato elastico, e il liquido più non forma precipitato azzurro colle dissoluzioni di ferro, oppure non ne dà ch' una picciola quantità. Se si fa bollire coll'ossido di ferro il liquido contenente l'acido prussico e la potassa, o se vi si aggiugne un pò di dissoluzione di ferro, l'ossido entra in combinazione coll'acido prussico, e gli comunica delle nuove proprietà; un altro acido non lo scaccia più dalla sua combinazione, a meno che non si impieghi il calore o che non s'esponga il miscuglio all'azion della luce.

Egli è in tale stato che l'acido prussico passa in combinazione coll' alcali, qualunque ei sia, allorchè si fa agire sul prussiaro di ferro; la potassa e la soda saturati d'acido prussico e d'una porzion conveniente d' ossido di ferro cristallizzano. Il prussiato di potassa che per tal via si ottiene, forma dei cristalli gialli d'una figura ottaedra, le cui due piramidi opposte sono troncate dalla loro basse; ne risultano delle lamine quadrate i cui perimetri sono tagliati a foggia di piano inclinato.

La soluzione di questi cristalli più non altera le carte colorate azzurre o gialle. L'acido prussico che senza ossido di ferro non presentava che la debole proprietà acida, di precipitare cioè i solfuri e d'intorbidare la saturazione di sapone, ha dunque preso, mediante l'ossido di ferro, un carattere molto più energico d' acidità, nulladimeno esso ha sempre delle proprietà particolari che lo distinguono, e che dipendono principalmente dalla sua forte azione sopra alcuni ossidi.

332. Quando l' alcali agisce sul prussiato di ferro, molto vi vuole perchè esso possa togliergli tutto l' acido prussico; e non fa ch' una divisione. L' ossido di ferro ritiene, secondo la forza dell' alcali, una porzione variabile d' acido prussico, e forma allora un altro prussiato di color giallo, che s' accosta più o meno al rosso, e che si può chiamare, per opporlo al prussiato

turchino, prussiato con eccesso di ferro. Ma questo prussiato giallo può avere delle proporzioni variabilissime negli elementi che lo compongono (1).

Se si versa un acido su questo prussiato, si forma una nuova divisione; ma questa si deve all' ossido di ferro. Il nuovo acido ne prende una porzione, e lascia l' altra in istato di prussiato azzurro, che si può in appresso ricondurre allo stato di prussiato giallo, per mezzo dell' azione d' un alcali. Per via di tali azioni successivamente opposte, si compie la decomposizione del prussiato azzurro.

L' alcali, esercitando tale azione sul prussiato azzurro, discioglie un eccesso d' ossido di ferro; da ciò viene che versandovi un acido, si forma tutto ad un tratto un precipitato azzurro. Siccome s' impiegano questi prussiati alcalini per riconoscere l' esistenza del ferro, così sono stati cercati differenti mezzi di separare l'ossido di ferro che si supponeva intieramente estraneo al prussiato alcalino; ma bisogna distinguere quello che è essenziale a questo prussiato, e che non ne si lascia precipitare dagli acidi da quello ch' è in eccesso, e che potendo esser precipitato dagli acidi può ingannare sull' esistenza del ferro che si cerca di riconoscere in una sostanza. Il mezzo

(1) Mém. de l'Acad. 1787.

che mi è sembrato il più semplice, consiste a calcinare leggermente, il prussiato di potassa ottenuto da una prima cristallizzazione; poscia si procede ad una seconda cristallizzazione. I cristalli che in tal modo si ottengono, possono essere riguardati come costanti nella loro composizione. Scopoli aveva consigliato di esporre ai raggi solari un miscuglio di prussiato di potassa e d'un acido; ma, con questo mezzo, si decompone intieramente il prussiato di potassa. La luce agisce quì, come lo fa il calore al grado dell'ebollizione (128): si precipita del prussiato di ferro, ed il superfluo dell'acido prussico si esala; ma si dee fare attenzione che, quando si impiega del calore, o che si lascia esposto alla luce il miscuglio che si è fatto, il prussiato alcalino il meglio preparato abbandona del prussiato azzurro: il che può facilmente indurre in errore.

Mentre ha luogo la purificazione che ho consigliato di fare, si forma un precipitato giallo, ed un precipitato eguale pure si forma, allorchè si conservano le dissoluzioni dei prussiati alcalini non purificati. Quest'è un prussiato con eccesso d'ossido che si può egualmente condurre all'azzurro per mezzo d'un acido.

I carbonati hanno pure la proprietà di levare l'acido prussico al prussiato azzurro; Bergman lo aveva osservato pel carbonato di calce, e

Fourcroy pel carbonato di magnesia e di barite: ma quando si fan delle operazioni successive, accade che nelle ultime, l' ossido di ferro, che forma la base del residuo, ritiene tutto l' acido carbonico, ed il prussiato che si va facendo non ne contiene più.

Si suppone che, quando si precipita una dissoluzione di ferro per mezzo d' un prussiato di alcali, si faccia uno scambio esatto, che l' alcali si combini cioè coll' acido, mentre l' acido prussico passa in combinazione coll' ossido di ferro; ma questo non è ciò che ha luogo. Quantunque l' alcali sia in quantità molto più considerabile di quello occorra per saturare, a cagion di esempio, l' acido del solfato di ferro, il liquido che galleggia, ritiene dell' acido solforico in eccesso. Le prime lozioni danno ancora degli indizj d' acidità, e quando questi indizj cessano, il liquido contiene al contrario del prussiato d' alcali, che da un precipitato azzurro, allorchè vi si mescola un acido: si giugne appena con un gran numero di lozioni ad ottenere un liquido che sia intieramente privato del prussiato d'alcali.

Da ciò segue che il prussiato di ferro prende in combinazione una quantità considerabile di prussiato d' alcali, che non contribuisce al suo colore, o che non fa che modificarlo: il che spiega il peso considerabile del prussiato di ferro che si precipita da una dissoluzione di questo

metallo, per mezzo del prussiato di potassa, qualora si paragoni a quello dell' ossido che entra nella sua composizione. Bergman ha osservato che l' acido prussico contenuto in 128 parti di azzurro di Berlino, poteva saturarne circa 218 di potassa; ora, questa quantità di potassa è molto superiore a quella ch' è necessaria per saturare l' acido del solfato di ferro il quale può formare le 128 parti di prussiato di ferro.

333. Ciò che ho detto fin qui, fa vedere che l' acido prussico non ha per se stesso che una azione si debole sopra gli alcali, che non permetterebbe quasi che fosse classificato tra gli acidi; che non è se non coll' addizione dell' ossido di ferro o d' altri ossidi atti a produrre lo stesso effetto, ch' esso acquista maggiore analogia cogli acidi; che in questo stato può formare delle combinazioni variabili cogli alcali, ma che non si possono condurre ad uno stato costante, nel quale gli acidi non agiscono sulla loro composizione, a meno che non s' impieghino il calore e la luce; e che in fine quando questi prussiati decompongono le dissoluzioni metalliche, non si fa un semplice scambio di base, ma che una parte dell' alcali entra nella combinazione insolubile.

Relativamente alla combinazione dell' acido prussico coll' ossido di ferro, si vede ch' essa può formarsi secondo lo stato delle forze che

agiscono, in differenti proporzioni, che fanno variare il suo colore e le sue proprietà, ma che si possono distinguere vagamente in prussiato azzurro ed in prussiato giallo.

334. Un celebre chimico, Proust, ha proposto sullo stato dell'ossidazione del ferro, che forma il prussiato azzuro, un' opinione ch' è stata adottata, e che tuttavia mi sembra non esser fondata. Proust non vede che due gradi d' ossidazione possibili nelle dissoluzioni di ferro; quello cioè della maggiore e quello della minore ossidazione. L' acido prussico forma, col solfato nel quale il ferro è il meno ossidato, un prussiato bianco, e questo non passa allo stato azzurro che in quanto il suo metallo prende lo stato il più ossidato per mezzo dell'ossigeno che potentemente trae dall' atmosfera (1).

Ho fatto un miscuglio di prussiato di potassa e di solfato di ferro il meno ossidato, ed ho osservato che il solfato di ferro conservava il suo sapore, quantunque fosse mescolato ad una proporzion considerabile di prussiato di potassa. Vi ho aggiunto una certa quantità d' acqua distillata, e tosto il miscuglio è diventato d' un azzurro carico, ma verdastro; un poco d' acido muriatico gli ha dato un color azzurro, senza che sospettare si possa alcuna azione sensibile

(1) Journ. de Phys. tom. XLIX.

dell' aria atmosferica, attesa la rapidità delle operazioni successive.

Ho formato del prussiato bianco, in un picciol vaso di vetro, ed ho fatto colare dell' acido solforico nel fondo del vaso; tutta la parte inferiore che l' acido solforico ha potuto umettare è divenuta d' un bell' azzurro, mentre la parte superiore conservava la sua bianchezza; eppure io trovo un' asserzion contraria nella memoria di Proust. *Gli acidi solforico e muriatico*, dic' egli, *versati sul prussiato bianco di ferro, non vi apportano alcun cangiamento*: all' esperienza solo aspetta il decidere chi di noi due abbia ragione.

Ho messo del prussiato bianco in un picciolo fiasco di vetro ch' ho riempiuto d' acido muriatico e che ho tosto otturato; esso è divenuto perfettamente azzurro. L' esperienza ha avuto lo stesso successo coll' acido solforoso e fosforoso.

Sembrerà adunque indubitabile a quelli che ripeteranno queste facili sperienze, che il ferro non ha bisogno di essere al più alto grado di ossidazione per formare un prussiato azzurro, ma ch' è d' uopo però spiegare la formazione e la differenza di ciò che si chiama prussiato bianco.

Trattando delle dissoluzioni metalliche, vedremo, che l' ossido di ferro s' attiene più fortemente all' acido solforico, allorchè è poco ossidato, che quando lo è molto. Il solfato di ferro poco ossidato non è dunque decomposto da

prussiato di potassa; nondimeno queste due sostanze esercitano un'azion scambievole che le separa dalla picciola quantità d'acqua ch'essi contengono. Se si aumenta però bastantemente questa quantità, l'azion dell'acido solforico si trova abbastanza indebolita, perchè la combinazione dell'ossido di ferro coll'acido prussico possa formarsi. L'ossido di ferro si trova anche in questa combinazione in proporzione troppo forte: il che gli dà una tinta verdastra, che si fa disparire col mezzo d'un acido. Conviene notare inoltre che il solfato di ferro ossidatissimo agisce per via dell'eccesso d'acido che ha necessariamente.

Quando si versa un acido sopra un prussiato bianco, questo tende a combinarsi coll'alcali, e con ciò aumentata si trova l'azione dell'acido prussico sull'ossido di ferro. L'acido solforoso e l'acido fosforoso che tendono a prendere dell'ossigeno, e l'acido muriatico che non può cederne, producono quest'effetto al pari degli acidi che danno facilmente il loro ossigeno.

Se si lascia la sostanza bianca in contatto coll'aria il solfato, ossidandosi ad un più alto grado, perde la proprietà di formare immediatamente del prussiato bianco, di modo che la differenza reale che rispetto a ciò trovasi tra i solfati di ferro, in altro non consiste se non che quello ch'è poco ossidato, non forma prussiato

azzurro, a meno che non sia allungato in una certa quantità d' acqua, ma tutti possono produrne con questa sola condizione.

Havvi nondimeno qualche differenza tra i prussiati azzuri, secondo lo stato d' ossidazione. Quello nel quale il ferro è poco ossidato, ha un azzurro più chiaro, e si precipita molto meno prontamente; tenuto esposto all' aria nello stato umido ne attrae l' ossigeno e si ossida progressivamente; ma io ignoro poi se giunga allo stesso grado di ossidazione, di quello ch' è stato formato immediatamente con un solfato ossidatissimo, o se l' ossidazion s' arrestì ad un certo termine.

135. Abbiamo veduto che l' acido prussico, nel prussiato ordinario di potassa, dee la maggior parte della sua energia all' ossido di ferro. Un' azion così forte dell' acido prussico sugli ossidi non è limitata all' ossido di ferro, ma è inegualissima rispetto ai differenti ossidi; talmentechè nulla ancora si potrebbe stabilire in generale su quest' oggetto.

L' acido prussico esercita un' azione così forte sull' ossido di mercurio, che il muriato ossigenato di mercurio decompone il prussiato di ferro e ne fa disparire il colore. Le circostanze di questa decomposizione osservata da Scheele, non sono ancora conosciute.

L' ossido rosso di mercurio decompone facilmente il prussiato di ferro, e forma, coll' acido

prussico, una combinazione solubile, dalla quale si ottengono dei cristalli prismatici tetraedri. Questa combinazione non vien decomposta nè dalla calce, nè dalla potassa, nè dalla soda, nè dall' acido muriatico, ma bensì dall' azione dell' acido solforico sul ferro, il quale in vece di decompor l' acqua, toglie l' ossigeno al mercurio, e allora l' acido prussico, messo in libertà, passa nella distillazione e seco strascina un pò d' acido solforico. Per privarnelo, il liquido che si è ottenuto si sottomette ad una seconda distillazione aggiugnendovi un pò di alcali il quale ritiene l' acido solforico. Quest' è il mezzo che Scheele ha trovato il più vantaggioso per ottenere l' acido prussico puro, essendochè col prussiato ordinario di potassa, una gran parte di quest' acido è ritenuto dall' ossido di ferro, che forma pure del prussiato azzurro.

Scheele ha fatto, or con quest' acido puro, ed or colla sua combinazione colla calce, differenti sperienze sugli ossidi e sulle dissoluzioni metalliche, le quali provano ch' esso esercita sopra alcuni di detti ossidi un' azione molto più forte di quella degli acidi i più potenti, ma esse esigerebbero dei nuovi schiarimenti. Mi limiterò a riferire alcuni dei suoi risultati.

Gli ossidi sui quali l' acido prussico ha mostrato maggiore azione, sono quelli di mercurio, di ferro, d' oro, di argento e di rame. La dissoluzione ch' esso fa dell' ossido d' argento, non è

precipitata nè dal muriato d' ammoniaca, nè dall' acido muriatico. Il precipitato che ha formato nella dissoluzione del solfato di rame, si è disciolto nell' ammoniaca senza prendere colore; può anche disciogliere il precipitato che dà a principio, e fare lo stesso rispetto all' argento. Il detto acido precipita in bianco l' oro; ma quando se ne aggiugne in eccesso, il precipitato si discioglie di nuovo. Tale dissoluzione è senza colore, come l'acqua: il precipitato non è solubile negli acidi.

L' acido prussico, ha una grande disposizione a formare dei sali complessi, come l' ho notato in proposito del prussiato di ferro che ritiene molto alcali. Così l' acido muriatico scaccia dal prussiato di mercurio una porzione dell' acido prussico, ed il residuo cristallizza in oglj; questa combinazione è precipitata in bianco per mezzo degli alcali e per mezzo dell' acqua di calce. Dalla mescolanza del prussiato di potassa con una dissoluzione di nitrato di barite, si sono formati dei cristalli che mi parvero composti dei due sali, e che debbono essere per conseguenza un sale meno solubile dei componenti. Se la dissoluzione di barite è diluita nell' acqua ad un certo punto, non si forma precipitato. Ho pure ottenuto un precipitato col solfato d' allumina, e Chenevix si è egualmente servito di quella proprietà che hanno i prussiati alcalini di preci-

pitare l' allumina (1); ma bisognerebbe esaminare la composizione di questo precipitato, per trarre almeno delle conclusioni sulla quantità d' allumina che vi si trova e che potrebbe essere indicata dal suo peso.

Henry ha fatto delle sperienze che sembrano provare che quando si mescola la barite od una dissoluzione di barite per mezzo d' un acido, con un prussiato alcalino, si forma a poco a poco un prussiato di barite il quale si precipita. Bisognerebbe nondimeno che fosse meglio verificato che un tale precipitato non è altrimenti un sale composto come io aveva creduto.

Egli conclude dalle sue sperienze, che l' acido prussico ha maggior affinità colla barite che con la potassa; che per una doppia decomposizione la barite si precipita coll' acido ch' essa toglie ai prussiati alcalini, e che un tal carattere la ravvicina alle sostanze metalliche, come molti chimici lo avevano pensato.

Guyton fa vedere che questo scambio di base non è una prova d' un carattere metallico, lo spiega per via d' una preponderanza di affinità divellenti (2).

Mi sembra che in queste differenti occasioni l' acido prussico, contenente ossido di ferro,

(1) Trans. philos. 1802.

(2) Ann. de Chimie tom. XLIII.

agisca come gli altri acidi le cui combinazioni meno solubili si formano e si separano, secondo lo stato delle sostanze che esercitano l' azion chimica.

Il prussiato di barite, meno solubile degli altri, toglie loro adunque l' acido prussico, almeno fino ad un certo punto, principalmente quando le sostanze sono in uno stato neutro. Ma quest' effetto corrisponde alla sua insolubilità, che non è assoluta; di modo che con una certa quantità d' acqua, il precipitato non ha più luogo.

Quando l' acido prussico ha formato una combinazione tripla con una base terrosa e con l' acido carbonico, una nuova quantità di questa base forma un precipitato ch' è un carbonato, e se si aggiugne del carbonato di potassa sopra una dissoluzione di prussiato di barite, come lo ha fatto Henry, si precipita del carbonato di barite, e rimane del prussiato di potassa, che può in appresso venir decomposto dalla barite. Ma in tutti i suoi effetti, non bisogna perdere di vista la disposizione che ha l' acido prussico per formare delle combinazioni complesse.

336. Se si mescola dell' acido muriatico ossigenato coll' acido prussico, il primo riprende lo stato d' acido muriatico, ed il secondo acquista un odor molto più forte, e sembra essere divenuto più volatile. Non ha però acquistato la proprietà di meglio combinarsi cogli alcali, ed anzi

sembra averla in grado minore; poichè la potassa, la soda e la calce non fanno che indebolire il suo odor penetrante, senza farlo disparire. In tale stato, non forma prussiato azzurro colle dissoluzioni di ferro, ma bensì un precipitato verde, qualora i liquidi sieno abbastanza concentrati, essendochè questo prussiato è solubile.

Se si espone questo precipitato all' azion della luce, diventa azzurro, e conserva il suo color verde se tenuto viene nell' oscurità. Passa subito all' azzurro versandovi sopra dell' acido solforoso. Si ottiene pure un precipitato azzurro, se si mescola un poco d' acido solforoso coll' acido prussico ossigenato, avanti di servirsene per la precipitazione.

Quando si mette del solfato verde nell' acido muriatico ossigenato, e che vi si versa una dissoluzione di prussiato di potassa, il precipitato verde che egualmente si forma, si discioglie di nuovo; si può allora precipitarlo in azzurro per mezzo dell' acido solforoso, o per mezzo del solfato di ferro, oppure mettendovi solamente del ferro: di maniera che l' ossigeno che cangia le proprietà dell' acido prussico vi aderisce debolmente, e può facilmente essergli tolto.

337. Quando si distilla un prussiato, si forma dell' ammoniaca e dell' acido carbonico, ma non olio. Si può già concludere da questi prodotti, che l' acido prussico contiene dell' azoto, dell' idrogeno e del carbonio.

Questa composizione spiega le circostanze necessarie alla sua formazione. Esso si produce calcinandosi delle sostanze animali cogli alcali. Queste sostanze somministrano i tre materiali necessarj alla sua produzione. I carboni delle sostanze animali hanno la stessa proprietà: il che prova che essi ritengono dell' azoto, malgrado l' azione del fuoco. I carboni ordinarj coi quali si calcinano gli alcali, non ne danno punto, o ne danno una così picciola quantità, che non si può attribuirla che alla picciola porzione di sostanza animale che ritrovasi nella maggior parte dei vegetabili; ma se in questo miscuglio riscaldato si getta del muriato d' ammoniaca, come ha fatto Scheele, allora si forma l' acido prussico.

Le sostanze animali non hanno bisogno di essere trattate cogli alcali fissi, per dar origine all' acido prussico. Scheele ha provato che il liquore, che ha ottenuto colla distillazione del corno di cervo e del sangue di bue, ne conteneva.

Quando l' acido prussico, per mezzo dell' acido muriatico ossigenato, è stato messo in istato di formare un precipitato verde, col ferro, esso ha la proprietà di cangiarsi in ammoniaca, tosto che si mescola con un alcali fisso o colla calce; di modo che appena fatto questo miscuglio, si svolgono abbondantemente dei vapori alcalini, e se dopo ciò si versa un acido, l' odor dell' acido

prussico non vien più ristabilito: il che prova che è stato distrutto. Si svolge in vece dell' acido carbonico.

Da tutti questi fatti, ho concluso che l' acido prussico non conteneva ossigeno, che quando ne riceveva dall' acido muriatico ossigenato, il contatto d' un alcali bastava perchè la formazione dell' acido carbonico e dell' ammoniaca lo rimpiazzasse, e che quando si distillava un prussiato metallico od un prussiato contenente un ossido, l' ossigeno che abbandonava il metallo, produceva il medesimo effetto di quello ch' è ceduto per mezzo dell' acido muriatico ossigenato, nella sperienza che ho qui riportata, e che con ciò il metallo si trovava più o meno ridotto. In fatti, secondo le osservazioni di Scheele, nella distillazione del prussiato di rame, l' ossido si trova ricondotto allo stato metallico. E' cosa probabile che in questa distillazione si formi dell' idrogeno ossi-carburato. Scheele riferisce, che avendo avvicinato un lume ad un recipiente che serviva ad una distillazione d' un prussiato di potassa coll' acido solforico, il vapor ch' esso conteneva s' infiammò. Avrebbe per avventura lo stesso l' acido prussico questa proprietà? Egli dice che non ha riuscito ad ottenerlo nello stato di gas.

Rispetto all' opinione ch' io manifestata aveva intorno alla composizion dell' acido prussico, Fourcroy ha opposto una sua osservazione. Di-

stillando delle sostanze animali coll' acido nitrico, egli ne ha tratto dell' acido prussico. Da ciò conclude che l' acido nitrico ha dovuto somministrare dell' ossigeno, ch' egli riguarda in conseguenza come uno degli elementi necessari alla sua composizione. Mi sembra però che la formazione dell' acido prussico in questa circostanza, non sia una prova ch' esso contenga dell' ossigeno, come non lo è riguardo all' ammoniaca, nella quale non si sospetta l' esistenza dell' ossigeno, e ch' è prodotta in parecchie occasioni per l' azione stessa dell' acido nitrico. Le stesse proprietà dell' acido prussico non potrebbero neppur esse somministrare una prova ch' esso contiene dell' ossigeno; poichè l' idrogeno solfurato, sostanza colla quale ha esso il maggior rapporto, relativamente alle sue proprietà, l' idrogeno solfurato cioè, non contiene certamente ossigeno (289).

Mi sembra difficile il supporre l' esistenza dell' ossigeno, in una sostanza che contiene degli elementi disposti a formare delle combinazioni particolari con esso, quali sono l' idrogeno ed il carbonio, e che può sostenere un grado di calore bastantemente elevato, senza provare decomposizione alcuna. Ma queste considerazioni non offrono una prova rigorosa, e si dee rispetto a ciò, sospendere una decisione, finattantochè si giunga ad un' analisi esatta dell' acido prussico, separato da ogni altra sostanza. Le osservazioni

seguenti non fanno che accrescere l' incertezza che può rimanere in tal proposito. Nondimeno mi servirò, nelle spiegazioni che son per dare dell' ipotesi d' una composizione nella quale io non ammetterò ossigeno, ma che si presterebbe facilmente alla modificazione che esigerebbe l' ossigeno, se la sua esistenza venisse ad essere provata.

338. Per concepire la formazione dell' acido prussico, bisogna supporre ch' esso possa rimanere intatto in mezzo ad un grandissimo calore unito all' alcali con cui si è combinato, oppure ch' esso non sia prodotto che al momento in cui si unetta il carbone azotato e l' alcali che sono entrati in reciproca combinazione, come l' idrogeno solfurato dei solfuri d' alcali non si forma realmente che nel momento in cui i solfuri entrano in combinazione coll' acqua. Per carbone azotato, intendo quello che si è tratto dalle sostanze animali, o che ne ha le proprietà; poichè è per cagione dell' azoto ch' esso produce qui degli effetti differenti da quelli del carbone ordinario.

Quest' ultima supposizione mi sembra molto più verisimile della prima. In fatti, se si espone un prussiato ad un calore men forte anche di quello ch' è stato necessario alla calcinazione nella quale si è prodotto, esso si svolge o si decompone. Non avrebbe dunque potuto soppor-

tare l' alto grado di calor della calcinazione, se si fosse trovato del tutto formato.

Se dopo aver calcinato l' alcali con una sostanza animale, si getta esso nell' acqua, si esalano tosto dei vapori d' ammoniaca; e se si sottomette il liquido alla distillazione, s' ottiene una quantità considerabile d' ammoniaca. Non si può credere che quest' ammoniaca esistesse avanti l' azione dell' acqua, e che fosse ritenuta dal carbone e dall' alcali, per separarsene in appresso colla maggior facilità. Ha dovuto adunque prodursi in forza dell' azione della stessa acqua, ne intorno a ciò vi può essere dubbio alcuno.

Il liquido che si ottiene dalla lisciva del carbone azotato che si è calcinato coll' alcali, contiene dell' idrogeno solfurato; ora, egli è provato che questo non si forma che in forza dell' azione dell' acqua: ecco adunque due sostanze d' una composizione analoga, che non debbono esser prodotte che pel concorso dell' azione dell' acqua.

Mi sembra che l' alcali cominci dal disciogliere il carbone, e che per ciò bisogna esso abbia di un gran fuoco. In questo carbone si trova del solfo, si forma del solfuro, e questo essendo messo a contatto con l' acqua, produce del solfato e del solfuro idrogenato.

Il carbone contiene dell' azoto, che pel concorso dell' azion dell' acqua dà origine all' ammo-

niaca ed all' acido prussico. L' idrogeno dell' acqua forma la prima con una porzion dell' azoto ed un' altra porzion di questo si combina con del carbonio e dell' idrogeno, per produrre l' acido prussico. Le proporzioni di queste due combinazioni debbono variare a norma di circostanze indeterminate. Nondimeno una gran porzione del carbone ch' era tenuta in dissoluzione, ritiene l' ossigeno dell' acqua, e forma dell' acido carbonico, che rimane in combinazione con l' alcali, la cui azione si divide con ciò sull' acido prussico e sull' acido carbonico, sull' idrogeno solfurato e sull' acido solforico.

Le proprietà che abbiamo riconosciute nell' acido prussico non permettono di confonderlo cogli acidi Quando l' azione sua non concorre con quella degli ossidi, non ha, colle sostanze alcaline, ch' una debole affinità ch' è ben lungi dal poter produrre quella saturazione, e quello stato di neutralizzazione delle proprietà antagoniste, il quale mi è sembrato costituire il carattere distintivo dell' acidità (137).

Non si può adunque conservargli il nome di acido che per un' estensione di nomenclatura, la quale è autorizzata dalla comodità che ci offre nella denotazione delle sue combinazioni che sono ordinariamente complicatissime.

Ciò che sembra principalmente distinguere questa sostanza, si è la forte azione che esercita sugli

ossidi, e la proprietà di formare delle combinazioni energiche con essi; ma gli ossidi presentano rispetto a ciò una grande differenza, e non sarebbe facile nello stato presente delle nostre cognizioni, di determinare a quali condizioni appartenga questa ineguaglianza d' azione.

Per mezzo degli ossidi, l'acido prussico acquista delle proprietà che hanno maggiore analogia con quelle degli acidi. Esso dee ordinariamente questa modificazione all' ossido di ferro; ma alcuni altri ossidi possono produrre lo stesso effetto, e Scheele cita quelli d' oro d' argento e di rame. Per l' azione dell' ossido, prende esso uno stato molto maggiore di condensazione, ed esercita un' affinità risultante che differisce intieramente da quella che gli è particolare. Si può congetturare che sia l' ossido stesso, o piuttosto il suo ossigeno, quello il quale, per la solubilità che acquista l' ossido e per la divisione dell' azione del metallo su quest' ossigeno e sull' acido prussico, comunichi principalmente alla combinazione le proprietà che la ravvicinano agli acidi.

Checchè ne sia, si è veduto che i prussiati, e particolarmente quello di ferro, non erano limitati a due termini estremi d' ossidazione, ma che seguivano, rispetto a ciò, le leggi generali della combinazione; ch' essi si formavano e si isolavano tostochè le forze opposte potevano cedere alla loro azione, e che subivano nelle proporzioni di

tutti i loro elementi, tutta la varietà a cui le circostanze dell' azion chimica non apportavano ostacolo alcuno. Non bisogna perdere di vista la facilità colla quale l' acido prussico può formare delle combinazioni complesse.

CAPITOLO III.

Dell' acido gallico.

339. L' acido gallico non meriterebbe un' attenzione particolare per le sue proprietà acide, se l' azione sua sopra gli ossidi metallici non lo rendesse importante per le arti, e se le cognizioni dei suoi rapporti col conciame (tannin) scoperto da Seguin, non servisse a spiegarne ed a dirigerne parecchi metodi; ma di quest' oggetto tratterò più particolarmente in un'altra opera. Qui non esaminerò che le proprietà caratteristiche dell' acido gallico.

L' acido gallico, preparato col metodo di Scheele, cioè a dire coll' estrazione della galla per mezzo dell'acqua e con un'evaporazione spontanea e lenta non ha che delle proprietà debolmente acide; forma esso nondimeno dei sali insolubili o poco solubili colla calce, colla barite e colla stronziana, ed è più solubile nell' alcool che nell' acqua. Scheele ha pure tratto un sale analogo, che si sublima nella distillazione fatta con molta lentezza

e precauzione. Egli ha ottenuto una proporzione bastantemente considerabile di cristalli lamellosi, bianchi e trasparenti; questi cristalli hanno un sapore differente, non hanno esattamente le stesse proprietà, e non debbono esser confusi col primo acido; ma provano già che l' acido gallico è una sostanza poco costante nella sua composizione.

In fatti, se si tiene l' acido gallico in dissoluzione uell' acqua, prova a poco a poco una decomposizione. Se si distilla bruscamente, si decompone quasi intieramente lasciando molto carbone. Se si precipita con quest' acido la dissoluzione d' oro e quella d' argento, gli ossidi che entrano nel precipitato riprendono lo stato metallico.

L' acido gallico prova adunque facilmente dei cangiamenti nella sua composizione, ed il carbonio che vi è abbondante, dee dargli nella decomposizione, le apparenze d' una sostanza bruciata, o nella quale il carbone è divenuto predominante.

340. Proust ha applicato alla combinazion dell' acido gallico con l' ossido di ferro, i princip; ch' egli ha adottati pei prussiati. Secondo lui, l' acido prussico non può combinarsi coll' ossido di un solfato se non quando questo è ossidato al *maximum*. Egli osserva che quando si mescola l' acido gallico o un infusione di galla colla dissoluzione dl solfato verde di ferro, il miscuglio

non prende colore, e non annerisce alla superficie che pel contatto dell' aria. Differisce da questa opinione e da quella non meno dello stesso chimico sulle combinazioni dell' acido prussico.

Quando si mescola del solfato verde di ferro con un infusion di galla, non si produce è vero, color nero, e lasciando il miscuglio esposto all'aria, acquista questo colore che si propaga dalla superficie al resto del liquido. Tale effetto è realmente dovuto alla fissazione dell' ossigeno; ma basta allungare il miscuglio non colorato con una quantità d' acqua distillata, perchè tosto prende un color nero. Non si può attribuire questo cangiamento all' ossigeno contenuto nell' acqua, perche bisognerebbe che il ferro ne prendesse all' incirca il doppio di quanto ne contiene nello stato d' ossido nero, per passare allo stato d' ossido rosso, e l' acqua distillata non può somministrarne tale quantità. Si possono opporre però a questa opinione delle prove più incontrastabili.

Basta aggiugnere un poco d' alcali, perchè tutto ad un tratto il miscuglio si colori senza contatto dell' aria. Se si pone in un vaso pieno del miscuglio un pò di limatura di ferro, esso si colora prontamente, e allorchè si stura la boccia si svolgono alcune bolle che altro non sono senza dubbio che gas idrogeno.

Quando in una storta si fa bollire della galla polverizzata, come l' han fatto De Laval e Prie-

stley, si svolge del gas idrogeno, e si discioglie del ferro che forma un liquor nero, un vero inchiostro. Il ferro non ha potuto in tali operazioni passar allo stato d' ossido rosso, eppure ha formato una combinazione nera.

Una dissoluzione di ferro pochissimo ossidato dall' acido acetico, forma immediatamente un color nero colla galla.

Non si può dunque sostenere che il ferro abbia bisogno di essere nello stato d' ossido rosso per combinarsi coll' acido gallico, ma non può formare con esso il cominciamento di precipitazione a cui è dovuto il color nero; allorchè è nello stato di solfato verde di ferro, perchè allora l' acido solforico ha troppa potenza su quest' ossido, e lo ritiene troppo fortemente: è per la stessa ragione che il prussiato di potassa non può produrre del prussiato azzurro, come abbiamo veduto. Ma se s' indebolisce l' azion dell' acido solforico per mezzo d' una quantità bastante d' acqua, l' una e l' altra combinazione hanno luogo. La potassa produce, per l' acido gallico, un effetto simile a quello d' un acido pel prussiato di potassa. Il ferro agendo sull' acido solforico, indebolisce l' azione ch' esso esercita sull' ossido col quale è unito, di modo che gli permette di combinarsi più intieramente coll' acido gallico. Una maggiore ossidazione nuoce all' unione dell' acido solforico coll' ossido di ferro, e con ciò essa favorisce la sua combinazione coll' acido gallico.

Nulladimeno il ferro ossidatissimo produce un nero più carico di quello che suol produrre il ferro meno ossidato. Di tale effetto ho dato una spiegazione (1) che non propongo per altro che come una congettura poco fondata. L' acido gallico che contiene molto carbone, come principalmente lo dimostra la sua distillazione, e ch' è assai disposto a provare coll' azione dell' ossigeno, quella leggera combustione, la quale, per il predominio che acquista anche il carbone, lo fa passare ad un color più o meno carico, dee subire tale combustione in forza dell' azione del ferro ossidatissimo, e in forza pure dell' azione dell' ossido d' argento e dell' ossido d' oro che esso riduce, e dell' acido muriatico ossigenato che precipita, dall' infusion di galla una materia carbonosa. L' ossido rosso dee passare con ciò allo stato d' ossido nero, di modo che l' acido gallico può concorrere, coll' ossido divenuto nero, per mezzo dello stato in cui si trova ridotto al color carico che viene prodotto, finattantochè non sia alterato, o lo sia molto meno del ferro poco ossidato del solfato verde.

Un' azion troppo forte o troppo continuata dell' ossigeno; finisce col distruggere intieramente l' acido gallico che lascia l' ossido di ferro solo, e che si può allora colorare di nuovo, colla galla,

(1) Elem. de l'Art. de la Teint. tom. I.

e specialmente con un prussiato alcalino, come ha fatto veder Blagden.

L' acido gallico ha per se stesso poca solubilità, e forma un sale insolubile colle basi terrose. Mi sembra che per la stessa proprietà precipiti gli ossidi dalla loro dissoluzione; ma come l' azione sua è debole, così il precipitato non può separarsi nell' inchiostro, e resta sospeso per l' azion d' un altro acido, ed il solo suo colore lo scopre. Nondimeno indebolendo l' azion di questo acido con una gran quantità d' acqua, la combinazione si precipita, ed è con questo mezzo che Lewis e Monnet hanno separato le molecole combinate che danno il color all' inchiostro e alla tintura nera.

Da ciò si vede perchè l' acido fosforico e l' acido arsenico, mescolati con una dissoluzione di galla, non danno liquor nero colle dissoluzioni di ferro, mentre nè producono gli altri acidi, che non formano con questo metallo salì insolubili. Questo non accade, se non perchè i primi formano una combinazione ch' è più insolubile di quella dell'acido gallico, che si precipita in bianco.

Gli acidi disciolgono più o meno facilmente le molecole nere, e ne fanno disparire il colore; ma ricomparisce allorchè vengono saturati d' un alcali. Questa dissoluzione può dunque essere comparata al miscuglio del solfato verde di ferro e dell' acido gallico.

SEZIONE IV.

DEGLI ALCALI E DELLE TERRE.

CAPITOLO PRIMO

Dell' ammoniaca.

341. Tra gli alcali, non havvi che l' ammoniaca che riguardare si possa come volatile. Non è già che la potassa e la soda sieno intieramente prive di volatilità, mentre anzi vi sono delle circostanze in cui tale proprietà dev' essere presa in considerazione. Questa però non agisce in tutti i casi di liquidità acquosa, e in altri casi è dessa sì lontana dalla volatilità dell' ammoniaca, che con ragione tali sostanze si collocano negli alcali fissi, opponendo queste qualità per dedurne i fenomeni che ne dipendono; ma bisogna distinguerli con precauzione da quelli che dovuti sono alla capacità di saturazione.

L' ammoniaca è in oltre il solo alcali la cui

composizione sia nota: convien adunque considerarla a parte sotto questi due rapporti, riguardando tutti gli altri alcali come delle sostanze semplici o indecomposte; poichè qualunque esser possa la loro composizione, essa non influisce sui fenomeni che sono stati finora analizzati con esattezza.

Finattantochè l' ammoniaca agisce con una affinità risultante, essa non differisce dagli altri alcali che per la sua volatilità; ma esso ha una capacità di saturazione molto più grande di quella degli altri alcali (89). Nondimeno la volatilità ch' essa ha, e principalmente quella che riceve dal calore, è una forza ch' è opposta a quella di combinazione: la sua tensione a 10 gradi del termometro è di 7,2, mentre quella dell' acqua non è che di 0,4 di pollice. Ma tale tensione non esprime ch' una picciola parte della forza della sua elasticità, perchè si trova assoggettata dall' azione che l' acqua esercita sopra di essa. Conforme a quanto è stato esposto, questa forza deve aumentare per l' elevazione di temperatura in una proporzione sempre crescente (237).

Si vede adunque come l' ammoniaca che ha perduto la sua tensione per mezzo d' una combinazione con un acido, debba riprenderne una parte pel concorso d' un altra base fissa. Senza l' elasticità di cui è dotata, non farebbe che dividere con essa l' azione dell' acidità in ragione

delle quantità e delle capacità di saturazione rispettive; ma essa dee sprigionarsi dalla combinazione, secondo la volatilità che le viene resa, specialmente quando quest' effetto è accresciuto dall' azione del calore. Su questa proprietà sono fondate le operazioni per mezzo delle quali essa si trae dai sali che forma.

Si vede ancora, nella condizione in cui l' azione ha luogo tra due combinazioni neutre, come il calore debba far nascere la separazione della combinazione dell' ammoniaca coll' acido il più volatile, malgrado una differenza nella capacità di saturazione; ma io mi sono già abbastanza diffuso su questi effetti (157).

342. La decomposizione dell' ammoniaca per mezzo della scintilla elettrica, e la combinazione poscia dell' idrogeno che si è svolto coll' ossigeno che con esso si brucia in proporzione conveniente non men che l' azoto che rimane libero dopo la combustione dell' idrogeno, servono non solamente a determinare in una maniera chiara e facile, gli elementi che la compongono, ma ancora la loro proporzione rispettiva. Dietro le mie proprie sperienze (1) ed i risultati di Austin e di Davy, l' idrogeno fa il quinto del peso dell' ammoniaca; quest' analisi serve in appresso ad ispiegare lo svolgimento dell' azoto, allorchè l' ammoniaca

(1) Mém. de l'Acad. 1785.

è decomposta per mezzo dell' acido muriatico ossigenato, o per mezzo degli ossidi. I fenomeni che accompagnano tale decomposizione, sono dovuti alla produzione dell' acqua, all' isolamento dell' azoto ed allo svolgimento d' una parte del calorico che l' ossigeno conteneva nella combinazione precedente.

L' idrogeno è dunque combinato nell' ammoniaca coll' azoto in proporzione un pò maggiore che non lo è coll' ossigeno nell' acqua. Ma havvi nelle proprietà risultanti di queste due combinazioni, una differenza così grande, che si dee concludere che l' affinità che riunisce l' idrogeno e l' azoto, è molto meno considerabile di quella che forma la combinazione dell' idrogeno coll' ossigeno.

In fatti lo stato gasoso che conserva l' ammoniaca, quando non è sottomessa all' azione dell' acqua; la sua leggerezza specifica che sta a quella del gas azoto come 444 a 274, e quella dell' ammoniaca liquida che non ha nello stato di saturazione, malgrado la condensazione che l' acqua stessa dee provare per questa combinazione, se non ch' un peso specifico di 8950, essendo quello dell' acqua 10,000; la sua volatilità molto maggiore e la sua disposizione molto più debole a congelarsi, provano già che la condensazione dei suoi elementi è molto meno considerabile che nell' acqua.

La sua facile decomposizione, tanto per mezzo del gas ossigeno, se dopo d' averlo mescolato con essa, si fanno passare attraverso un tubo rovente, quanto per mezzo dell' ossigeno condensato in una sostanza in cui è debolmente ritenuto, come sarebbe l' acido muriatico ossigenato, ad ogni temperatura, e i metalli ossidatissimi ad una temperatura ordinaria, oppure ad una temperatura più elevata, ed in fine le sue proprieta che sono molto lontane dalle combinazioni di quelle proprietà i cui elementi hanno provato una gran saturazione, lo confermano indubitatamente.

Tuttavia, se l' ammoniaca esercita la sua proprietà alcalina sopra un acido nel quale l'ossigeno è un pò più fortemente assoggettato che nell' acido muriatico ossigenato, la sua composizione è conservata dalla forza risultante da questa combinazione, finattantochè sia bastantemente indebolita dal calore: così il nitrato d' ammoniaca conserva la sua costituzione fino ad un grado di calore abbastanza elevato; allora si decompone e dà origine a nuove combinazioni.

L' ammoniaca combinata coll' acido solforico, o con degli altri acidi chè possono cedere l'ossigeno, prova pure una decomposizione ad un alta temperatura; ma essa è stata poco esaminata.

La possanza dell' azione che l' idrogeno esercita su molte sostanze, la quale è in generale

molto maggiore di quella dell' azoto, e particolarmente la forza con cui esso agisce sull' ossigeno, rendono probabile che sia desso il principio dell' energia alcalina che possiede l' ammoniaca, o della forte sua tendenza alla combinazione cogli acidi; ma nulla bisogna concludere in generale sull' alcalinità che può essere dovuta a delle cause differenti.

343. I rapporti di composizione dell' acido nitrico e del gas nitroso coll' ammoniaca fanno comprendere com' essi possono scambievolmente servire alla loro produzione, secondo le circostanze nelle quali si trovano, e ch' io vado a rammentare. Ma questi risultati opposti fanno vedere sempre più quanto sia falsa l' idea delle cause chimiche, allorchè si riguarda l' affinità come determinata dalla sola natura delle sostanze, e come principio invariabile delle combinazioni che si formano.

Priestley, Higgins, Guyton, Austin, Kirwan e parecchi altri chimici hanno fatto vedere che si formava dell' ammoniaca in differenti circostanze, per mezzo dell' acido nitrico o del gas nitroso. Austin ha osservato che tale formazione poteva avere luogo immediatamente col gas azoto, allorchè una sostanza, per esempio la limatura di ferro, sollecitava la decomposizione dell' acqua; ma questa produzione ha luogo specialmente col gas nitroso, nell' istante che questo

si cangia in ossido gasoso d'azoto. Essa è anche più facile, allorchè si mescola del gas idrogeno solfurato col gas nitroso.

Da un' altro lato, Milner (1) ha osservato che quando si faceva passare del gas ammoniacale attraverso l' ossido di manganese tenuto in un tubo rovente, si produceva del gas nitroso. Vauquelin, Seguin e Sylvestre hanno tratto con questo mezzo del nitrato d'ammoniaca, e Fourcroy ha fatto vedere che la stessa produzione aveva luogo senza calore estraneo, allorchè si trattava un precipitato mercuriale coll' ammoniaca (2). S'aggiunga, che mentre Milner formava dell' acido nitrico o del gas nitroso, facendo passare dell'ammoniaca attraverso dei metalli ossidatissimi, Haussman ha prodotto al contrario dell' ammoniaca, facendo passare il gas nitroso attraverso la limatura di ferro poco ossidato; nel primo caso il metallo ha potuto cedere dell' ossigeno per la formazione dell' acido nitrico, e nel secondo, esso ha dovuto decomporre l'acqua che si trovava col gas nitroso, e cagionare con ciò la produzione d' un pò d' ammoniaca.

(1) Trans. philos. 1789.

(2) Ann. de Chim. tom. VI.

CAPITOLO II.

Delle proprietà comparative degli alcali e delle terre.

344. Allorchè si è cominciato ad esaminare le proprietà chimiche dei corpi, si è dato il nome d'alcali a quelli che possono formare delle combinazioni cogli acidi, e si sono distinti in fissi ed in volatili. Non si sono riguardate come alcali fissi se non le sostanze che avevano una grande solubilità nell' acqua, vale a dire la potassa e la soda, quantunque delle altre sostanze avessero delle proprietà simili, ed anche superiori, relativamente alla facoltà di formare delle combinazioni saline; ma si è confuso sotto il nome di terre, quelle che conservavano un aspetto di secchezza o d' insolubilità, distinguendo con tutto ciò quelle che possono essere disciolte dagli acidi, e che sono state chiamate terre alcaline, assorbenti, o basi terrose, da quelle che non hanno questa proprietà.

Nelle sostanze che si sono collocate tra le terre, se ne trovano alcune a cui non si è dato un tal nome che in considerazione di alcune delle loro combinazioni che sono insolubili, mentre esse pure hanno una solubilità che molto le ravvicina alla potassa ed alla soda.

Le distinzioni che sono state stabilite su tali indizj vaghi, e nei quali si sono confusi gli alcali reali con delle terre, e delle combinazioni con delle sostanze semplici, non possono conciliarsi colle proprietà chimiche i cui rapporti debbono servire per classificare le sostanze.

Seguendo tali rapporti, si dee collocare tra gli alcali tutte le sostanze che possono produrre per se stesse una saturazione completa degli acidi, rendendo latente la loro acidità con una proprietà antagonista che costituisce l' alcalinità.

Queste sostanze sono l'ammoniaca, la magnesia, la calce, la potassa, la soda, la stronziana e la barite. La loro alcalinità che segue l'ordine con cui io le ho quì nominate, si misura dalla loro capacità di saturazione (81).

Una prima distinzione fra questi alcali è stabilita sulla volatilità e la fissezza; l' ammoniaca sola può essere riguardata come volatile.

Si può stabilire un altra distinzione fra gli alcali fissi, sulla solubilità loro e sulla loro forza di coesione. La potassa e la soda sono nello stesso tempo gli alcali fissi i più solubili nell' acqua, e quelli che manifestano meno forza di coesione mediante le proprietà delle loro combinazioni.

Dopo la potassa e la soda, segue la barite, che non esige che 20 parti d' acqua per essere tenuta in dissoluzione a 10 gradi del termome-

tro di Reaumur. La stronziana ne esige 200, e la calce 500. La magnesia è la più insolubile, ma siccome l' insolubilità d'una sostanza si compone d' una debole azion dell'acqua, e della resistenza della forza di coesione, così non si può determinare, in vista di questa sola considerazione, quale di questi alcali abbia realmente la maggior forza di coesione o quale sia quella le cui molecole esercitano la maggior azione reciproca. Giudicando dalle qualità dei combinati, la barite sembra quella che prevalga in ciò sugli altri alcali. Ma, rispetto a ciò, è difficile il prender per norma le proprietà che le stesse combinazioni presentano, poichè esse provengono e dalle disposizioni della base alcalina e dalla quantità ch' è necessaria per saturar l' acido. Aggiungasi, che la forma che prendono le molecole integranti, o qualche altra leggera condizione della combinazione, possono apportare qualche variazione nella forza di coesione: di modo che limitandosi intorno a ciò ad una determinazione vaga, bisogna nei casi particolari, giudicare della preponderanza di ciascuna di queste basi dalle proprietà comparative delle loro combinazioni.

Questi alcali hanno tutti la proprietà di generare dei sali insolubili o poco solubili cogli acidi che hanno essi pure una disposizione alla solidità, quali sono l' acido fosforico, fluorico,

ossalico, citrico, saccarolattico, e quelli che producono una combinazione solubile cogli altri acidi, si precipitano formando una combinazione insolubile, tosto che l' azion dell' acido si trova indebolita per la concorrenza d' un altro alcali; mentre che la potassa e la soda che non danno alcun sale insolubile non danno precipitato nella stessa circostanza. Da ciò viene, per esempio, che la barite, più solubile, produce un precipitato nelle dissoluzioni di stronziana: il che le ha fatto attribuire a questa una minor affinità, quantunque essa abbia una maggior capacità di saturazione (200).

Ciò che nasconde talvolta la disposizione di questi alcali a formare dei sali insolubili, si è che la combinazione neutra diventa solubile per via d' un eccesso d' acido, o che anche, per esser nello stato neutro, essi esigono una quantità di alcuni acidi poco disposti alla solidità, la quale prevale sulla loro propria disposizione; ma essa si mostra, tosto che s' indebolisce l' azione di questi acidi.

Siffatta differenza tra gli alcali, autorizza a conservare la distinzione degli alcali fissi e delle basi terrose. Basta solo limitarsi a indicare con ciò le disposizioni alla solidità ch' esse hanno per se stesse o che apportano nelle loro combinazioni.

345. Queste basi alcaline non si scacciano sem-

pre dalle combinazioni che producono per mezzo degli acidi. Ve ne sono che formano de' sali tripli: di modo che un acido produce una combinazione che è uniforme e che cristallizza regolarmente con due basi. E' questa una proprietà che appartiene spezialmente all' ammoniaca ed alla magnesia, e che mi è sembrata doversi attribuire alla forza della loro affinità. Qualunque però sia la causa di questo effetto, dev' esso fissare la nostra attenzione, tanto più che può facilmente indurre in errore, allorchè si cerca di determinare le proporzioni delle sostanze che formano un composto.

Bergman aveva voluto denotare la proprietà che ha la magnesia, come pure alcuni ossidi, di dare dei sali tripli coll' ammoniaca; ma in questo proposito deesi a Fourcroy delle importanti osservazioni.

Egli ha fatto vedere (1) che abbisognava una certa quantità d' ammoniaca perchè un sale a base di magnesia cominciasse ad abbandonare una porzione di questa base, e che aumentando la quantità dell' ammoniaca, molto al di là della quantità che dev' entrare nel sale che cristallizza, si giungeva a precipitare tutta la magnesia che dee separarsi, ma che non si poteva oltrapassare una data proporzione. Il sale che si ot-

(1) Ann. De Chim. tom. IV.

tiene colla cristallizzazione, contiene una proporzion di acido che corrisponde a quella che la stessa quantità di magnesia e d' ammoniaca avrebbe saturato, quantunque esso differisca, secondo le circostanze dell' operazione, nelle proporzioni delle due basi. In fatti, se lo stato di saturazione non cangia, se il sal triplo è nello stato neutro, come vien supposto che sieno i sali separati dalla magnesia e dall' ammoniaca, non si può congetturare che queste due basi esercitino un' azion mutua che apporti qualche cangiamento nella loro alcalinità. Fourcroy suppone che il precipitato che si forma, altro non sia che magnesia pura. E' però verosimile ch' essa ritenga dell' acido, e fors' anche dell' ammoniaca, come indubitatamente accade cogli ossidi.

Fourcroy ha inoltre osservato (1) che in un sal triplo, prodotto da un ossido la proporzione dell' acido non era più la proporzione istessa che trovasi nel sale formato da quest' ossido e dall' acido, ed in quello formato dall' ammoniaca collo stesso acido; ma che la combinazione tripla riteneva una minor quantità d'acido. Ha egli anche veduto dell' acido solforico mettersi in libertà, allorchè formava il solfato ammoniaca-mercuriale, precipitando il solfato di mercurio ben neutro per mezzo del miscuglio della sua dissoluzione con quella del solfato d' ammoniaca egualmente neutro. Quest' effetto non s' accorda

(1) Mém de l'Acad. 1790.

con quello che presenterò sull' azione reciproca dei sali metallici, e dei sali a base alcalina.

I sali tripli non sono limitati a proporzioni determinate, quantunque vi sia un rapporto costante tra le quantità delle basi e quelle degli acidi che producono la loro saturazione, ma si possono ottenere molte varietà nelle quali le proporzioni sono differenti e la cristallizzazione prende così delle forme differenti, le quali però non appartengono che lontanamente ai cangiamenti di proporzioni.

346. Gli alcali hanno tutti la proprietà di formare direttamente o indirettamente delle combinazioni col solfo, ma l' instabilità di queste combinazioni, le proprietà caratteristiche del solfo, che dipendono dalla sua affinità per l' ossigeno, e che non sono neutralizzate dagli alcali, esigono che vengano distinte dalle combinazioni saline, quantunque abbiano, allorchè isolate sono dall' ossigeno, così grandi rapporti con esse, che si possono applicare all' azione mutua dei loro elementi i risultati dell' osservazione sull' azione reciproca degli acidi e degli alcali.

Se dunque il solfo non può combinarsi direttamente con tutti gli alcali, non bisogna cercarne la causa che nella sua forza di coesione, e nella resistenza che esso può trovare nelle disposizioni dell' alcali.

L' ostacolo che nasce dalla sua forza di coesione, più non esiste nell' idrogeno solfurato, il

quale non sembra dovere le qualità acide che possiede, se non allo stesso solfo (293); ma l' idrogeno solfurato non ha solamente la proprietà di combinarsi colle basi alcaline (1): tutte quelle combinazioni che forma con esse hanno quella di essere solubili nell' acqua. Sono esse allora analoghe alle combinazioni degli acidi cogli alcali, ed alcune possono anche prendere la forma di cristallo.

Per comprendere le combinazioni variate che il solfo e l' idrogeno solforato possono presentare con differenti basi, e per comprendere ancora i fenomeni che ne dipendono bisogna portar l' attenzione sulle proprietà che seguono.

1.° Il solfo in combinazion liquida cogli alcali non può rimaner solo; poichè se per mezzo dell' acido muriatico ossigenato dell' acido nitrico o per mezzo dell' acido solforoso, si distrugge l' idrogeno solfurato che serve a mantenerlo nelle dissoluzioni acquose, il solfo tosto si precipita. I solfuri non possono dunque esistere che nello stato di disseccazione, o almeno se possono contener dell' acqua, senza che venga decomposta, la quantità sua non può essere che picciolissima. Non bisogna attribuire la separazione del solfo, allorchè si distrugge l' idrogeno sulfurato ad una privazione d' affinità per l' alcali, ma attribuire si dee da un lato alla forza di coesione del solfo, e dall'altro alla grande affinità dell' alcali per l' acqua.

(1). Ann. de Chim. tom. XXV.

2.° L'idrogeno solfurato, ch'io quì considero, indipendentemente dalle differenze che possono trovarsi nella sua composizione (291), ha una tale azione sul solfo, che puo discioglierlo, e formare la combinazione liquida, ch'io chiamo solfo idrogenato; ma l'idrogeno solfurato ch' ha molta tendenza all' elasticità, si separa facilmente per via del calore o per mezzo dell' azione dissolvente dell' aria, e abbandona il solfo che aveva preso in dissoluzione, e aveva reso liquido. Da' un altro lato, l'idrogeno solfurato forma cogli alcali delle combinazioni che sono più stabili di quelle del solfo, o tali piuttosto che non vengon distrutte dall' acqua. Non si può quì non ravvisare la proprietà che ha l' idrogeno d' indebolire la forza di coesione e di farne disparire gli effetti. Si trova tale influenza dell' idrogeno nei solfuri idrogenati, che si può riguardare come una combinazione d' un alcali col solfo idrogenato, combinazione che è variabile perchè non è assai energica ed a cui si può pervenire per differenti mezzi: 1.° per la dissoluzione dello solfo idrogenato; 2.° per la dissoluzione del solfo col mezzo d' un idro-solfuro; 3.° per la decomposizione dell' acqua prodotta da un solfuro.

Ho notato che quando si lasciava un idro-solfuro esposto all' aria si formava dell' acido solforoso (290): in tale circostanza l' azion dell' alcali impedisce che l' acido solforoso e l' idroge-

no solforato non si distruggano, nella stessa guisa che l' idrogeno dell' ammoniaca è conservato coll' ossigeno, nel nitrato d' ammoniaca; ma se aggiungendovi un' acido, s' indebolisce l' azione risultante dell' alcali, l' acido solforoso e l' idrogeno solfurato si distruggono, si forma dell' acqua, ed il solfo dell' uno e dell' altro si precipita. Finchè dura questa precipitazione, non si sente odor alcuno dell' acido solforoso, perchè è decomposto; ma si sviluppa quello che in seguito si separa.

347. Siffatte osservazioni mi sembrano render ragione della composizione d' un sal singolare, che si forma nelle operazioni della fabbrica dei Cittadini Payen, e che ha dato luogo ad una discussione tra Chaussier e Vauquelin (1). Questa discussiòne ha dell' importanza pei lumi dei dotti tra cui si è stabilita, e perchè riguarda una specie particolare di combinazione, e perchè può dilucidare molti fenomeni analoghi alla sua formazione. Chaussier, ha denominato questo sale idro-solfuro solfurato di soda, e questa denominazione indica bastantemente l' opinione ch' egli se n' è formata. Vauquelin lo ha chiamato solfito solfurato. Egli effettivamente prova per via di sperienze convincenti che l' acido solforoso vi esiste, ma io non sono della sua stessa opinione sull' altro elemento, che mi sembra essere idrogeno solfurato, e non solfo.

(1) Ann. de Chim. tom. XXXII.

Si giugne a formare questo sale mescolando dell' acqua carica d' idrogeno solfurato colla dissoluzione di solfito di soda. Il mio confratello suppone che tutto l' idrogeno solfurato sia decomposto, ma l' acido solforoso e l' idrogeno solfurato non hanno la proprietà di decomporsi mutuamente, se non quando sono in libertà. L' azione d' una base alcalina fa che questo effetto non abbia luogo, o che venga limitato, come incontrastabilmente lo pruova la formazione dell' acido solforoso, in un idro-solfuro che si lascia esposto all'aria, nel modo che ho qui indicato il che ha egualmente luogo in un solfuro idrogenato che stia esposto all' aria. L' idro-solfuro non ha perduto ch' una parte delle sue proprietà, e nondimeno, l' acido solforoso v' esiste coll' idrogeno solfurato, di modo che l' uno non decompone l' altro, allorchè la loro azione è diminuita di quella ch' essi esercitano sopra una base alcalina.

Quest' azione dell' affinità risultante dell' alcali non si estende però che fino ad un certo grado: se si aggiugne un eccesso d' idrogeno solfurato, può esso produrre una decomposizione, come si vede nelle sperienze di Vauquelin, ma rimane un eccesso d' idro-solfuro che s' accosta al liquido dell' idro-solfuro che si è lasciato esposto all' aria e nel quale si è formato dell' acido solforoso: d' onde risulta che per produrre il solfito

idro-solfurato, senza che il liquido s' intorbidi, con una precipitazione di solfo, non bisogna oltrepassare la proporzion conveniente d' idrogeno solfurato.

Può tuttavia accadere che quand' anche il liquido non s' intorbidasse, vi potesse essere realmente qualche decomposizione; in fatti lo stato neutro nel quale il sale rimane sembra indicarlo, poichè dovrebbe esservi un eccesso d' acidità, per la combinazione dell' idrogeno solfurato. Bisognerebbe adunque, secondo questa maniera di vedere che si distruggesse una porzione dell' acido solforoso, corrispondente a quella dell' idrogeno solfurato, e del solfo, che servirebbe a neutralizzare una parte corrispondente dell' alcali, ma mi sembra molto più verisimile che l' azion reciproca dell' acido solforoso e dell' idrogeno solfurato, che non basta per operare la loro decomposizione, indebolisca nondimeno quella che ciascun dei due esercita sull' alcali: talmentechè lo stato neutro non vien con ciò punto alterato. In cotal modo l' azion mutua dell' ossigeno e dell' acido muriatico fa che la loro combinazione non produce alcun cangiamento nello stato neutro del muriato, comparato al muriato sur-ossigenato di potassa (182). Ciò che mi conferma in quest' opinione, si è che il solfito idro-solfurato, non prende alcun colore, mentre che l' idro-solfuro, esposto all' aria, contrae tosto una tinta gialla

ch' è dovuta al solfo, il quale diviene dominante nella composizione dell' idro-solfuro.

Si osservano adunque, nel solfito idro-solfurato, di cui si tratta, gli stessi fenomeni che nell' idro-solfuro, o nel solfuro idrogenato, nel quale si è formato dell' acido solforoso. Se non vi si aggiugne un acido che a picciole porzioni l' acido solforoso che vien messo in libertà, agisce sull' idrogeno solfurato, e se ne fa decomposizione scambievole, di modo che non si esala vapor solforoso. Non accade lo svolgimento del vapor solforoso, se non quando quest' effetto è passato, aggiugnendovi una maggior quantità d' acido. La sola differenza che havvi, si è quella che quando si decompone l' idro-solfuro, si esala del gas idrogeno solfurato. Tale effetto non accade che con l' acido solforico concentrato, allorchè si fa l' esperienza sul solfito idro-solfurato, perchè questo, comparato all' idro-solfuro, contiene un eccesso d' acido solforoso.

Quando s' espone ad un vivo fuoco il solfito idro-solfurato, si distrugge l' affinità risultante che manteneva la sua composizione. L' idrogeno solfurato e l' acido solforoso si decompongono, donde risulta una formazione di solfuro, più abbondante di quando si sottomette un solfito all' azione del fuoco: una parte di solfito si trova pure cangiato in solfato; ma io mi sono assicurato che si svolge anche del gas idrogeno solfurato

Vauquelin ha prodotto questo sale facendo bollire un solfitto col solfo, e si serve di questa sperienza per appoggiare la sua opinione. Egli stesso però ha molto bene osservato che il liquido contiene allora del solfato, di modo che si è formato dell' acido solforico, come quando un solfuro è messo in contatto coll' acqua ed egualmente ha dovuto produrre dell' idrogeno solfurato.

Egli riguarda il gas idrogeno solfurato che si sprigiona per l' azione dell' acido solforico, concentrato, come un risultato di quest' azione; ma tutte le circostanze sono allora sfavorevoli a questa produzione, e particolarmente lo svolgimento dell' acido solforoso, che lo distruggerebbe totalmente, se la rapidità dello svolgimento glielo permettesse.

348. Se la forza di coesione che appartiene al solfo è un ostacolo alla sua combinazione cogli stessi alcali che hanno molta solubilità, questo effetto dev' essere ben maggiore, allorchè la stessa insolubilità si trova nell' alcali. Non è dunque sorprendente che la magnesia, malgrado la sua azione potente sugli acidi, non possa formare che difficilmeute una combinazione col solfo, e tenendolo lungo tempo al calore dell' ebollizione in un vaso ripieno d' acqua (1). Ma l' idrogeno

(1) Bergman, de Magnesia.

solfurato può disciogliere la magnesia e formare un idro-solfuro con essa. E' verisimile che questo idro-solfuro potrebbe disciogliere del solfo, come vedremo che ciò ha luogo coll' ammoniaca a cui s' approssima per l' energia della sua affinità.

La stessa ammoniaca non può disciogliere il solfo perchè la sua volatilità non permette che impiegare si possa un grado di calore che indebolisca di molto la forza di coesione di questa sostanza; ma essa mostra la potenza della sua affinità, quand' è combinata coll' idrogeno solfurato, e forma un idro-solfurato; poichè quest' idro-solfurato può disciogliere una quantità si considerabile di solfo, da fare che la dissoluzione prenda un color giallo ed in apparenza oleosa (1).

Quando l' idro-solfuro d' ammoniaca ha un eccesso d' ammoniaca, è fumante ed analogo al liquor fumante di Boyle, eccetto che questo contiene del solfo in dissoluzione Non. havvi separazione marcata tra l' idro-solfurato ed il solfuro idrogenato d' ammoniaca; ma si può distinguere, con quest' ultima denominazione, l' idro-solfuro che ha preso molto solfo in dissoluzione e che forma un liquor giallo.

Si osserva, tra l' azione che la barite e la stronziana esercitano sul solfo, una differenza che sembra ancora poter spiegarsi per via della differenza della loro solubilità. Se dopo aver esposto

(1) Ann. de Chim. tom. XXV.

il solfuro di stronziana ad un calore un pò forte, affine che il solfo l' abbandoni in parte, e se dopo ciò si fa bollire la combinazione in una sufficiente quantità d' acqua, una parte della stronziana cristallizza, e si separa da quella che resta nello stato di solfuro idrogenato (1), talmentechè la forza di cristallizzazione trovandosi in opposizione coll' affinità del solfo e dell' idrogeno solforato, produce una separazione di due combinazioni: ma essendo questa forza molto più picciola nella barite, tale separazione non può aver luogo. Siffatta proprietà della stronziana offre un mezzo di separarla immediatamente dal solfuro che si è formato col solfato di stronziana, ma per produrre quest' effetto col solfuro idrogenato di barite, bisogna aggiungervi una sostanza che possa decomporre l' idro-solfuro e formare una combinazione insolubile collo solfo.

Le proprietà che il solfo trasmette alle numerose combinazioni che può formare, e le proprietà ch' esse medesime acquistano, traggono adunque la loro origine; 1° dalla sua affinità per l' ossigeno ch' è la dominante: l' acido che risulta dalla loro azion scambievole varia secondo la condensazione che l' ossigeno può ricevere; 2° dalla sua affinità per l' idrogeno; 3° da quella ch' esso ha per le basi alcaline. Gli elementi riu-

(1) Journ. de l'Ecole Polytich. II. Cahier.

niti da tali affinità esercitano un' azione scambievole, la quale produce delle combinazioni variabili, oppure queste combinazioni, già formate, subiscono dei cangiamenti, secondo ch' esse s'incontrano in uno degli elementi tra i quali questa azione può esercitarsi.

349. Le altre terre si distinguono da quelle che le loro proprietà debbono far collocare tra gli alcali, per la differenza della loro azione sugli acidi. Neppur quelle che possono disciogliersi negli acidi, hanno la proprietà di formare delle combinazioni neutre, le quali possano presentare un mezzo di comparare la loro capacità di saturazione, la resistenza della loro forza di coesione, anche quando sono nel maggiore stato di divisione, basta perchè gli acidi deboli non possano operarne la dissoluzione. Oltre a ciò, esse hanno più o meno la proprietà di combinarsi cogli alcali, di modo che sembrano esse tener il mezzo fra gli acidi e gli alcali, e ravvicinarsi con ciò alle proprietà degli ossidi, ma i loro caratteri comuni sono troppo poco marcati perchè si possa trattare delle loro proprietà generali: ciascuna specie adunque dev'essere considerata in un modo particolare separatamente.

L' allumina ha una disposizione quasi eguale a combinarsi cogli acidi e cogli alcali; ma bisogna che la sua forza di coesione non apporti un

grande ostacolo a queste due specie di combinazioni; così l' acido carbonico non può discioglierla immediatamente, e l' abbandona anche quando vien precipitata, per mezzo d' un carbonato, da una dissoluzione acida, e che passa allo stato solido, oppure sembra non ritenerne (secondo le osservazioni che Teodoro Saussure ha presentate in una memoria interessantissima sull' allumina (1)) se non in ragione dell' alcali da essa ritenuto nella sua precipitazione; ma l' acqua d' acido carbonico può discoglierne una picciola quantità.

Ciò che prova che questa difficoltà di disciogliersi non dipende realmente che dall' ostacolo che oppone la sua forza di coesione, si è che l' acido acetico che non discoglie quasi affatto l' allumina, può combinarsi con essa, se si mescola il solfato d' allumina, con l' acetito di piombo. L' ossido di piombo formando un sale insolubile coll' acido solforico, l' allumina resta in combinazione coll' acido acetico che fa uno scambio di base; ma l' idrogeno solfurato non può discogliere l' allumina, e per ciò può esso servire a separarla dalle terre alcaline.

Di tutte le combinazioni che produce l' allumina, quella ch' essa forma con l' acido solfori-

(1) Journ. de Phys. tom. LII.

co merita certamente la maggior attenzione, e per le proprietà che la distinguono, e per l'importanza d'averne una cognizione esatta, tanto per l'analisi chimica, quanto principalmente per l'uso suo nelle arti.

Bergman (1) aveva osservato che l'allume conteneva ordinariamente della potassa, e che essa era utile alla sua cristallizzazione; ma tale opinione non era fondata sul suo effetto. Egli credeva che la potassa servisse per assorbire un eccesso d'acido, e che l'allumina potesse rimpiazzarla, pure egli dice altrove che la potassa e l'ammoniaca nello stato di sal neutro producono lo stesso effetto.

Chaptal, che sparse una viva luce sulle arti, e che mostrò quali vantaggi poteva ad esse procurare la chimica, prima che la protezione che il governo accorda alle medesime gli fosse confidata, provò coll' esperienza nei lavori della sua fabbrica (2): „ Che senza il soccorso degli al„ cali, non si ottiene che un magma o un pre„ cipitato granoso, che non presenta alcuna apparenza di cristallo„ e che il consiglio che Bergman aveva dato di saturar l'eccesso d'acido d'un liquor alluminoso per mezzo dell' allumina, ch'egli supponeva, che aumentasse la quantità di

(1) De confect. Alum. de platina.

(2) Mém de l'Acad. 1788. Ann. de Chim. tom. XXII.

tale cristallizzabile, non era praticabile:„ se si fa
„ bollire la lisciva acida con dell' argilla cotta o
„ cruda; la dissoluzione non si fa che lentissima-
„ mente e con una forte ebollizione; allorchè la
„ lisciva appare saturata, se si feltra, essa lascia
„ precipitare pel raffreddamento, una gran parte
„ dell' argilla che aveva disciolta; se in tale stato
„ si concentra la dissoluzione, l' argilla si separa
„ e forma un precipitato che ricusa qualunque
cristallizzazione „

Nel progresso delle operazioni, la cui perfezione lo occupava, aveva egli osservato che si poteva sostituire con vantaggio il solfato di potassa alla potassa, e Decroizille avea pur fatto la stessa osservazione, ed aveva inoltre sperimentato che il solfato d' ammoniaca produceva un effetto simile.

Vauquelin ha osservato dal canto suo (1) che l' allumina non formava coll' acido solforico che una sostanza granosa e lamellosa non atta a cristallizzare; che la potassa o l' ammoniaca sono necessarie alla cristallizzazione; che i loro solfati servono allo stesso oggetto; che nell' allume romano, la potassa è quella che produce la cristallizzazione; e che la maggior parte delle altre contengono nello stesso tempo la potassa e l' ammoniaca. Egli calcola ad un 7 circa per 100 la

(1) Ann. de Chim. t. XXII.

quantità d' uno di questi solfati alcalini che si trovano dell' allume. Havvi però apparenza che questa quantità, possa variare per la potassa o per l' ammoniaca, ciò che ancora non è determinato. Egli ha tratto dalle sue osservazioni questa importante conseguenza per l' analisi chimica, che tutte le volte cioè che si ottengono immediatamente per mezzo dell' acido solforico dei cristalli d' allume da una sostanza terrosa, tale sostanza contiene della potassa, ed egli ne ha provato così l' esistenza in molte pietre in cui non si sarebbe sospettato ch' essa esistesse. Questa sperienza fa vedere che la maggior parte delle argille e delle marne contengono un pò di potassa. In quanto a me, ho sempre ottenuto dei cristalli d' allume da molte specie che ha saggiate.

Il solfato d' allumina è dunque necessariamente un sal composto; ma oltre la potassa e l' ammoniaca; può anche ricevere delle proporzioni differenti d' acido. Ho disciolto dei cristalli trasparenti d' allume di differenti fabbriche, e permanent all' aria, e facendone cristallizzare, ho avuto un residuo che conteneva un eccesso d' acido più o meno considerabile. Ho talvolta ottenuto da questo residuo, del solfato acidulo di potassa, che cristallizzava separatamente e specialmente per efflorescenza.

Questo sale può contenere, al contrario, un eccesso di base, ed allora acquista la proprietà di cristallizzare in cubi, come lo ha osservato Vauquelin e come lo aveva già notato Sieffertz.

In fine l' allume può contenere una certa quantità di solfato di ferro. Si scorge adunque da ciò quante variazioni possa ricevere questo sale nella sua composizione, senza che sieno indicate dalla sua trasparenza, dalla sua cristallizzazione, o dalle altre sue proprietà apparenti.

Si sa che l' allume romano ed anche l' allume di levante, sono preferiti agli altri, per i colori lucidi della tintura. Io presumo che tale vantaggio sopra gli allumi fabbricati per via della combinazione immediata dell'acido e dell'allumina, dipenda specialmente dall' eccesso d' acido che ho trovato nelle differenti specie d' allume fabbricato, quantunque questo eccesso non si lasciasse scorgere nè dalla forma della cristallizzazione nè dalla proprietà igrometrica.

La decomposizione dell' allume dà pure dei risultati variabili. Se si separa la sua base con un carbonato, il precipitato ritiene una considerabile proporzione di acido, ed anche dalla base alcalina; poichè disciogliendolo nell' acido nitrico, o nell' acido muriatico, si ottiene dell' allume per mezzo della cristallizzazione. Se, al contrario, si precipita l' allumina per via d' un alcali, e specialmente, se, dopo la precipitazione, vien tenuta in digestione in un alcali, una molto più picciola parte dell' acido solforico è ritenuta; tuttavia se si discioglie questo precipitato nell' acido nitrico, la dissoluzione forma ancora del solfato con una dissoluzion di barite (63).

Vauquelin ha decomposto il solfato d' allumina per mezzo dell' allumina, ed ha riconosciuto che il sale insolubile che si formava, e ch' era stato osservato da Baumé, riteneva nella sua composizione oltre all' acido, dell' alcali ancora.

La soda può anch' essa entrare nella composizione del solfato d' allumina, e dargli la proprietà di cristallizzare, come ha osservato Berard, secondo riferisce Chaptal. I cristalli però che ho esaminati, sono più solubili di quelli dell' allume, e all' aria cadono in efflorescenza.

L' acido nitrico ha del pari la proprietà di cristallizzare coll' allumina, ed è probabile che ciò sia egualmente per mezzo d' una base alcalina.

350. L' allumina si discioglie nella potassa e nella soda, purchè la sua forza di coesione non opponga una resistenza considerabile. Questa dissoluzione sostiene l' evaporazione senza che l' allumina si separi. Siffatta proprietà di entrare in combinazione cogli alcali, malgrado le sue disposizioni a prendere lo stato solido, serve ad ispiegare l' effetto per mezzo del quale gli alcali, come si è veduto, rendono stabile la loro combinazione cogli acidi. Essi esercitano la loro affinità sull' allumina e sull' acido, e quest' azione reciproca degli alcali e dell' allumina spiega ancora perchè i precipitati che si fanno dall' allume, strascinino seco loro l' alcali che ha servito di precipitante, e spiegano fors' anche per-

chè si trovi dell' alcali in un gran numero di composti terrosi nei quali riscontrasi una certa proporzion d' allumina.

La calce, a cui una debole solubilità non permette d' agire che in picciola quantità, ha mostrato la sua disposizione ad unirsi coll' allumina, in alcune sperienze che si debbono a Scheele (1). L' acqua di calce essendo stata messa sull' allumina, precipitata dall' allume, la quale, secondo la sua descrizione era nello stato gelatinoso, si è osservato che tutta la calce contenuta nell' acqua si è combinata con essa allumina. L' acqua di solfato di calce essendo stata parimenti messa sull' allumina, non si è fatta alcuna combinazione; ma avendo aggiunto dell' acqua di calce, non solamente la calce, ma il solfato di calce ancora si è precipitato totalmente, ed ha formato una combinazione che si può riguardare come analoga a quella dell' allume, o piuttosto all' altra del solfato insolubile d' allumina, poichè essa era formata d' allumina, d' acido solforico e di calce.

L' affinità della calce per l' allumina si mostra ancora allorchè si precipita, per mezzo dell' ammoniaca, una combinazione che tiene in dissoluzione dell' allumina e della calce, quest' ultima che non sarebbe stata precipitata coll' ammoniaca, si separa in parte coll' allumina.

(1) Mém. de Chim.

La debole condensazione che l'ammoniaca può prendere coll'acqua, comparata a quella della potassa e della soda, spiega la sua inazione sull' allumina; nondimeno essa ne discioglie un pò quando la trova estremamente divisa (1), e la sua azione si mostra spezialmente nei sali tripli che forma con essa, come abbiamo veduto pel solfato d'allumina.

L'insolubilità della magnesia le impedisce d'esercitare la sua azione alcalina nelle circostanze ordinarie; ma si ha una pruova dell' azione alcalina ch' esercita sopra essa, allorchè la sua coesione cessa d' essere un ostacolo. Così, quando si precipita coll' ammoniaca una dissoluzione di magnesia e d' allumina, la magnesia che sarebbe restata in dissoluzione, e che avrebbe formato una combinazione tripla e solubile coll' ammoniaca, finattanto che la proporzion dell' ultima fosse stata abbastanza considerabile per separararne una parte, si precipita totalmente coll' allumina, ed allora la potassa o la soda che avrebbero potuto disciogliere l'allumina precipitata, se non fosse in combinazione, non possono separarla dalla magnesia, o non ne disciolgono che una porzione, la quale non è ritenuta con bastante forza dalla magnesia, secondo l' osservazione di Chenevix (2). L' al-

(1) System des Conn. Chim. tom. II.

(2) Ann. de Chim. t. XXVIII. Trans. philos. 1802.

lumina mostra qualche azione sulla silice, poichè se ella si trova in quantità sufficiente, favorisce la sua disoluzion negli acidi.

La stronziana e la barite, la cui azione alcalina è molto più debole, non possono superare gli ostacoli che s'oppongono alla loro combinazione coll' allumina, ed i precipitati che si sono ottenuti dal miscuglio delle dissoluzioni d'allumina e di barite, non erano dovuti che all' acido solforico, che aveva ritenuto l'allumina nella sua precipitazione, come han fatto vedere d' Arracq e Chenevix; ma la stronziana può non indicare queste picciole quantità d' acido solforico, perchè il solfato ch' essa forma ha maggior solubilità di quello di barite.

Quest' azione reciproca dell' allumina e degli alcali serve alla decomposizione dei sali che contengono un alcali fisso, ed un acido volatile, come sono il nitrato di potassa ed il muriato di soda. La base alcalina porta una parte della sua azione sull' allumina, e con ciò, quello ch' essa esercita sull' acido è diminuita, mentre la tensione di questo è accresciuta dal calore finisce e per produrne la separazione, conformemente alla teoria ch' ho esposta sulla distillazione (246).

351. L' azion dell' allumina sull' acqua è considerabile, ma essa varia secondo lo stato nel quale si trova, come lo provano le importanti sperienze di Teodoro Saussure. Questo dotto fisico

ha osservato che l'allumina prendeva un' apparenza e delle proprietà differenti, secondo le circostanze che avevano cagionato la sua precipitazione dal solfato d' allumina (1). Se la quantità d' acqua non eccede quella ch' è necessaria per la dissoluzione del solfato d' allumina, che si precipita per mezzo dell' ammoniaca, o per mezzo del carbonato d' ammoniaca, si ha una terra bianca, leggera, friabile, spugnosissima, e che s' attacca alla lingua, egli la chiama *allumina spugnosa*. Ma se il sale alluminoso è disciolto in una grandissima quantità d' acqua, si ottiene, dopo il disseccamento del precipitato alla stessa temperatura, una massa trasparente, gialla, fragile che non ha un aspetto terroso, che non s' attacca in alcun modo alla lingua, che occupa sotto lo stesso peso, un volume dieci o dodici volte minore dell' allumina spugnosa. Essa rassomiglia alla gomma arabica o ad una gelatina diseccata. Egli la chiama per ciò *allumina gelatinosa*. Sarebbe desiderabile ch' egli avesse esaminato se questa differenza non procedesse dalle proporzioni d' acido che l' allumina può ritenere in queste due circostanze.

Debbono, senza dubbio, esistere degli stati intermediarj di combinazione dell' allumina coll' acqua; ma i precipitati che si ottengono nelle a-

(1) Journ de Phys. tom. LII.

nalisi, debbono più spesso ravvicinarsi all' allumina gelatinosa.

L'allumina spugnosa e l'allumina gelatinosa contengono la stessa quantità d' acqua allorchè esse sono state seccate alla temperatura dell' atmosfera, ma la prima la ritiene molto meno fortemente, e l'abbandona ad un calore molto più debole: 100 parti d'allumina spugnosa perdono in peso ad un calor rovente, ma inferiore a quello che fa entrare l'argento in fusione, 58 parti: 100 parti d' allumina gelatinosa non perdono che 48 parti ed un quarto, a 130 gradi del termometro di Wedgwood, e solamente 43 parti al grado dell' incandescenza.

Saussure riguarda l'allumina spugnosa, che ha perduto i 0,58 d' acqua, come assolutamente priva di questo liquido, ciò che non mi sembra provato; è anzi probabile ch' essa ne ritenga una qualche porzione nello stesso stato di quella ch'è unita all' allumina gelatinosa, che quest'acqua resista all' azione del calore, e ch' essa potrebbe ancora manifestarsi nell' una e nell' altra per qualche mezzo che produr potrebbe la sua decomposizione, vale a dire, per l' azione di qualche sostanza infiammabile.

Egli pretende che i cilindri pirometrici di Wedgwood perdano tutta la loro acqua ai primi gradi di calore. Egli ne ha sottomesso uno all'azione del fuoco, che non ha sofferto perdita sensibile dal

29.° grado fino al 170.° Ma si trova, come osserva egli stesso, una gran differenza tra questi cilindri. Wedgwood ha potuto condurre al 240.° grado quelli che ha sperimentati, ed ha osservato che un cilindro ha perduto quasi due grani nelle ultime divisioni della scala: ora non si può sospettare un error di fatto così considerabile, in un fisico cotanto esercitato.

Le sperienze di Saussure fanno vedere quanta incertezza può rimanere sulle determinazioni dell' allumina, nelle analisi chimiche. Un' allumina gelatinosa, portata all' incandescenza, termine a cui di rado si ha la cura di condur l' allumina che si ottiene dall' analisi, contiene ancora 0, 15 di acqua. Per una conseguenza delle sue sperienze, egli non calcola l' allumina del solfato d' allumina che a 0, 09, e neglige in questo computo l' acido che dev' essere ritenuto nel precipitato.

Quantunque l' allumina mostri per via di tali sperienze di avere una grande affinità per l' acqua, da cui dipendono molte proprietà, e particolarmente la pieghevolezza e mollezza di cui è dotata quando non contiene acido, proprietà che lo rendono così utile alle arti, l' azione che l' acqua esercita sopra essa non basta tuttavia per operarne la dissoluzione; il che fa vedere quanto la considerazione della forza di coesione sia importante per riconoscere le affinità le quali, latenti in alcune circostanze, diventano attive in

alcune altre, e producono degli effetti ai quali poscia si attribuiscono delle cause estranee.

352. La silice ha maggiore disposizione a combinarsi cogli alcali, che cogli acidi. Se, quand'è recentemente precipitata, vien fatta bollire colla potassa, essa vi si discioglie in quantità considerabile, nel mentre che in eguale circostanza non è punto disciolta dall'acido solforico (1).

Quantunque la sua forza di coesione non sembri maggiore di quella dell'alumina, poichè il zaffiro e il corrindon hanno una durezza maggiore delle pietre in cui la silice domina, pure in generale è dotata molto più di tale proprietà, perchè ha poca affinità coll'acqua, mentre l'alumina ne ha una grande. Se si riscontra la silice in parecchie acque, ciò non accade che per mezzo dell'azione che i sali esercitano sopra di essa. Così Black ha fatto vedere che le acque del Geyser contenevano un pò di potassa, mercè la quale esse tengono la silice in dissoluzione (2).

La sua forza di coesione è un ostacolo tanto più efficace alle sue combinazioni, quanto più essa forza si trova a un punto istesso negli alcali. Da ciò viene che la silice non si discoglie che nei soli due alcali, potassa e soda, i quali

(1) Bergman. de terra Silicea op. t. II.

(2) Ann. de Chim. tom. XVI.

possono formare un liquido in cui essa si trova condensatissima. Havvi apparenza che questa sia appunto la cagione che impedisce la sua dissoluzione per via della calce; poichè le proprietà della calcina da murare provano che queste due sostanze, la calce e la silice, agiscono con energia l' nna sopra l' altra. Non si conosce ancora l' azione della barite, della stronziana e della magnesia sulla silice.

Quando si mescola un acido colla potassa silicea, si ottengono degli effetti differenti, secondo la quantità dell' acqua: se la potassa silicea non è diluta che in sedici parti d' acqua, l' acido solforico non vi produce alcun precipitato. Occorrono almeno 24 parti d' acqua, perchè il precipitato abbia luogo. La combinazione salina agisce abbastanza sulla silice per mantener la sua dissoluzione nel primo caso; ma la differenza di solubilità produce in fine una separazione nella quale il solfato resta con l' acqua: con tutto ciò la silice ritiene una porzione di potassa che la rende fusibile alla siringa feruminatoria, come ha osservato Bergman. L' acqua non distrugge la combinazion della potassa e dell' acido colla silice, se non per l' affinità superiore che essa ha per i due primi elementi; ma l' effetto suo è subordinato alla sua quantità.

Tutti gli acidi possono discogliere la silice, ma solamente quando trovano la sua forza di

coesione assai indebolita dall' azion d' un dissolvente, come sarebbe la potassa o la soda: di modo che, dopo di aver prodotto un precipitato, essi lo disciolgono di nuovo, qualora non si lasci ad esso il tempo di agglutinarsi. Ritengono essi la silice tanto più fortemente, quant' è più potente l' azione che esercitano; così l' acido muriatico prevale, rispetto a ciò, sopra gli altri, tranne l'acido fluorlco: ma quantunque non vi sia eccesso d' acido, pure perchè l' alcali e l' acido agiscono l' uno e l' altro sulla silice, la loro combinazione ha la proprietà di ritenerla in dissoluzione, finattanto che per via della disseccazione, la sua forza di coesione sia bastantemente aumentata per resistere alla loro azione. Da ciò vengono quei residui gelatinosi che si ottengono facendo evaporare le dissoluzioni che si formano nell' analisi di molti minerali, e di cui non si giunge a separare la silice che dopo una forte disseccazione.

L' acido fluorico la cui potenza è grandissima (88) agisce per tal ragione più che gli altri acidi sulla silice. Esso la discoglie malgrado la coesione che essa ha nel vetro, e ne strascina una parte nello stato di gas. Nondimeno, quando il gas che ne è caricato, si combina coll' acqua, l' azion di questa le fa abbandonare una porzione della silice; che probabilissimamente ritiene precipitandosi un pò d' acido fluorico, co-

me lo indica la seguente sperienza, e principalmente l' analogia con le altre combinazioni che l' azion dell' acqua divide in una ch' è più solubile, e in un' altra che lo è meno, per via della differenza delle proporzioni che si stabiliscono.

Quando si satura l' acido fluorico d' un alcali che tiene della silice in dissoluzione, il precipitato che si forma, contiene, non solamente un pò d' acido fluorico, secondo le osservazioni di Bergman, ma forma una combinazione tripla, ch' è un pò solubile nell' acqua, e ch' è molto più fusibile per mezzo del calore, di quello che ne sia il precipitato ottenuto per mezzo della sola acqua.

353. La glucinia, la cui scoperta è dovuta a Vauquelin, si ravvicina al carattere dell' allumina; nondimeno, sembra più disposto a combinarsi cogli acidi. Il sapor zuccheroso che prendono le sue combinazioni: sembra manifestare una grande saturazione; di modo che essa potrebbe essere realmente alcalina. La proprietà che ha di formare una combinazione tripla col carbonato d' ammoniaca, ha servito al dotto chimico che l' ha scoperta, per separarla dall' allumina; ma tale combinazione è debole, poichè l' azion sola dell' ebollizione basta per precipitare detta terra e separarne il carbonato d' ammoniaca.

La zirconia, scoperta dal celebre Klaproth, sembra aver meno azione sugli acidi, nei quali

non si discoglie che allora quando è in uno stato di gran divisione. Essa gli abbandona facilmente per l' azion del calore; forma un sale insolubile coll' acido solforico e non viene attaccata dagli alcali. Tuttavia la loro azione, combinata con quella dell' acido carbonico, può operarne la dissoluzione, qualora sia molto divisa: si direbbe ch' essa è già in uno stato di saturazione.

La gadolinite è stata così poco esaminata fin ora, che si conoscono imperfettamente le proprietà che possono servire a distinguerla.

Così, tra le terre, alcune possedono tutte le proprietà degli alcali, nè possono essere distinte che dagli effetti variabili della forza di coesione. Non è neppure la loro insolubilità ch' abbia servito a stabilire la loro distinzione dagli alcali, ma quella di alcune delle loro combinazioni.

L' insolubilità che può allegarsi con una azione alcalina grandissima, ha indotto a separare la magnesia dagli alcali, benchè essa non cedi che all' ammoniaca per la sua capacità di saturazione.

Noi abbiamo veduto delle terre che si allontanano, per le loro proprietà, da quelle che possiedono le proprietà alcaline nella loro integrità; quelle debbono esser distinte come sostanze particolari: non hanno dunque un carattere generale, ma hanno ciascuna in vece il loro modo di com-

portarsi colle altre sostanze: nondimeno le proprietà loro sono derivate principalmente dai loro rapporti cogli acidi, cogli alcali e con l' acqua, e derivate inoltre dalla loro forza di coesione.

CAPITOLO III.

Dell' azion mutua degli alcali e delle terre nella liquefazione.

354. Ho esaminato le proprietà delle sostanze alcaline, senza obbliare le loro affinità secondarie; ho riguardato come loro carattere dominante la proprietà di neutralizzare gli acidi; ho comparato la loro capacità di saturazione, ed ho cercato di determinare quale influenza aver poteva il loro grado di solubilità nelle differenti circostanze, ma indipendentemente da un' alta temperatura. Mentre la saturazione occulta l' alcalinità, l' insolubilità che imprime il carattere delle terre, legandosi colle qualità degli acidi che agiscono in egual maniera, è la causa principale che determina le proprietà delle combinazioni ch' esse formano cogli acidi, e che dirige, nello stato neutro, la scelta che ogni base può fare tra i differenti acidi, per produrre lo stesso grado di saturazione (71). Questa insolubilità che serve a distinguere le terre quando è assoluta in una sostanza, o quando si trova in

quelle tra le sue combinazioni che hanno specialmente fissato l' attenzione, non è sempre accompagnata dal concorso di tutte le proprietà degli alcali. Abbiamo però osservato delle sostanze terrose che non hanno che imperfettamente le qualità alcaline, o che hanno anche delle tendenze alla combinazione, analoghe a quelle degli acidi, e che non presentano, sia cogli acidi, sia cogli alcali, se non delle proprietà che loro sono particolari. Per tal ragione le abbiamo distinte dagli alcali.

Esaminerò in questo capitolo l' azione mutua che queste differenti sostanze possono esercitare, quando passano coll' azione del solo calore allo stato liquido e che perciò l' ostacolo della forza di coesione più non agisce.

Nell' azion mutua che le sostanze alcaline e terrose possono esercitare col soccorso del calore, riesce molto più difficile di separare gli effetti che dovuti sono alla tendenza ch' esse hanno a combinarsi insieme, da quelli che sono prodotti dall' azion reciproca delle molecole, di quello che sia difficile di separarli nei fenomeni che abbiamo finora esaminati; 1.° perchè hanno essi sempre luogo tra sostanze la cui forza di coesione diventa in un istante grandissima, tosto che viene a disparire la causa che la faceva diminuire; 2.° perchè l' intensità di questa causa, ch' è l' espansione del calore, varia in una scala estesissima ..

cui può percorrere rapidamente i differenti gradi che sono anche tra essi poco distinti. Ne risulta che si trova della confusione e dell' incertezza nelle proprietà generatrici della maggior parte degli effetti sui quali vado a portare l' attenzione, e che spesso, intorno a ciò, i chimici si son dovuti accontentare di fare soltanto delle riflessioni sopra alcuni risultati dell' osservazione.

354. Contuttociò, nell' azion mutua delle sostanze che sottomesse vengono all' azione del fuoco, si osservano ancora gli effetti dell' affinità che produce le combinazioni; così gli acidi che malgrado la loro volatilità possono resistere all' azion del calore nelle combinazioni che formano colle sostanze terrose alcaline, accelerano la loro fusione e favoriscono la loro vetrificazione. Il solfato di calce esposto ad un gran fuoco, si fonde in un vetro trasparente (1). Il solfato di barite si riduce in vetro, ed anche il fluato di calce, nel quale la forte affinità dell' acido può conservarlo malgrado la volatilità che gli è propria.

L' effetto degli acidi, dee dipendere dall' energia della loro affinità, dalla loro fissezza naturale, e dalla loro propria fusibilità, così l' acido fluorico dee produrre un grand' effetto per la forza della sua affinità; l' acido fosforico per la sua

(1) Darcet, Mém. sur l' action d' un feu long-temps continué.

affinità e per la sua fissezzza, e l' acido boracico per la sua fissezza e per la sua fusibilità. L' effetto delle basi che poco differiscono per la loro fissezza, dee dipendere dall' energia della loro affinità, e dalla loro fusibilità naturale: sotto questo ultimo rapporto, la potassa e la soda debbono essere più potenti in quest' ordine di fenomeni che la calce. La magnesia che ha per se stessa molta insolubilità, deve produrre molto minore effetto, malgrado la potenza della sua affinità. perciò essa abbandona la maggior quantità degli acidi volatili con cui trovavasi in combinazione ma ne ritiene una parte come me ne sono assicurato.

Le combinazioni che risultano da due sostanze, di cui l' una e l' altra possono esercitare un' azione potente sulle terre, e che per ciò diminuiscono la forza di coesione propria di ciascuna, debbono essere molto atte a secondare gli effetti del calore sulle altre sostanze: da ciò deriva l' utilità del borato di soda e dei fosfati, come mezzi atti a condurre le altre sostanze nella loro fusione.

Se si esaminano i risultati di tutte le sperienze che sono state tentate sulla fusibilità delle sostanze terrose isolate, si trova che la calce e la magnesia sono le sole che non hanno dato che degli indizj dubbiosi di fusione, tanto esposte al maggior fuoco dei fornelli, quanto a quello della

grandi lenti, oppure esposte al calor prodotto per la combustione del carbone col gas ossigeno. Con quest' ultimo mezzo si è rammollato la silice, l' allumina e la barite (1). Si potrebbe attribuire quest' effetto ad una porzion d' alcali che proveniva dal carbone e che esercitava la sua azione su queste terre; ma Hare, che si è servito della combustione del gas idrogeno per via del gas ossigeno, dice (2) ch' egli ha fuso la barite, l' allumina e la silice sopra un sostegno d' argento, tanto bene quanto sul carbone; ma ch' egli non ha potuto ottenere che degli indizj dubbiosissimi di fusione colla calce e la magnesia, talmentechè si debbono riguardare queste due terre, specialmente la magnesia, come le più infusibili.

355. Le terre e gli alcali presentano nell' azione reciproca, per la quale vien accelerato il termine della loro fusione, una potenza che ha dei rapporti marcati colle proprietà che vi si osservano alla temperatura ordinaria. La silice non esercita molta azione sull' allumina, ma la calce entra in fusione pel semplice contatto coll' allumina nei crogiuoli: ciò che aveva indotto Darcet (il primo che abbia messo della precisione nel determinare gli effetti d' un forte calore sulle sostanze mine-

(1) Essai d' un art de fusion, par Erhman et Lavoisier.

(2) Memoir on the supply, etc.

rali sole o in miscuglio) a credere che questa terra fosse fusibile per se stessa, e servisse di fondente alle altre terre. La potassa e la soda che hanno la proprietà di disciogliere la silice e l' allumina, favoriscono ancora la loro fusione ad un grado che sembra assai superiore all' effetto che non potrebbe provenire che dalla propria loro fusibilità.

Quando la fusione è operata per mezzo del calore e dell' azione reciproca, la combinazione riprende lo stato solido, ma bisogna che la temperntura sia inferiore a quella ch' è stata necessaria per produrre la liquefazione, mentre ciascuna sostanza separata era dotata della sua forza di coesione.

La combinazione si conserva adunque colle proprietà che risultano dall' azione reciproca. Il peso specifico dev' essere minore di quello delle sostanze isolate, ma la fusibilità di essa combinazione è molto maggiore. Le sostanze solubili nell' acqua hanno perduto questa proprietà e la forza di coesione può opporsi perfino all' azione stessa degli acidi sopra gli alcali della combinazione vetrificata, qualora questi però non sieno in troppo grande proporzione.

S' impiega l' azione degli alcali fissi sulla silice onde formare il vetro; ma per procurargli qualche qualità, quella specialmente d' esser meno friabile, vi si aggiugne della calce la cui quantità è limitata dalla sua infusibilità.

Quanto più s' inalza il calore a cui si sottomette il miscuglio vetrificabile, tanto più è grande la proporzione di silice che puo entrare nel vetro; ma ad un alta temperatura, la potassa e la soda si volatilizzano: tutta quella porzione d'alcali che non è con bastante forza ritenuta dalla calce silice si separa adunque; di modo che la proporzione della silice aumenta, mentre quella dell' alcali diminuisce, e ciò fino al termine d' equilibrio tra la forza espansiva del calorico sull' alcali e sulla silice, e l' azion della silice che tende a ritener l' alcali. In tali effetti si riconoscono le leggi generali delle combinazioni.

Per operare la vetrificazione, occorrono dei vasi che resistano per se stessi al più forte calore; e nello stesso tempo all' azione del vetro che si forma. L' allumina sola può servire al primo oggetto, ma è dessa solubile negli alcali. E' vero però, che l' azione degli alcali si esaurisce in parte sulla silice: nulladimeno ne rimane una abbastanza potente al vetro che si forma, a cui non si può opporre che la sua forza di coesione che l' allumina acquista per via della disseccazione e d' un forte calore che innanzi si fa ad essa subire. Ad onta di ciò i crogiuoli si liquefanno in parte ed entrano nella composizione del vetro: questo effetto non si può che diminuire.

Le proprietà del vetro e tutte le condizioni che la vetrificazione esige, si deducono così da

quelle delle sostanze che servono a formarlo, e dalle condizioni che accompagnano la vetrificazione, come Loysel lo ha fatto vedere in un trattato eccellente (1).

356. Quando il vetro è mantenuto in fusione, si formano al fondo del crogiuolo, dei cristalli che sono stati osservati da Keiv: questa cristallizzazione ha certamente molta analogia con quella ch' ha luogo in un liquido. Sarebbe interessante d' esaminare le proporzioni delle sostanze che compongono tali cristalli, e di compararle con quelle del vetro da cui provengono, e che debbono formare una combinazione più fusibile, affinchè l' ordine simetrico delle molecole cristalline possa operarsi in un liquido, come quello dei sali.

Quando un vetro si raffredda lentissimamente, può farsi egualmente una separazione di quelle sostanze che sono le meno fusibili, le quali non prendono la forma cristallina, o la prendono imperfettamente, e che danno un'apparenza pietrosa ad una materia che si sarebbe mantenuta nello stato vetroso per un raffreddamento più pronto, per ciò le lave ch' erano nello stato di vetro perdono quest' apparenza pel raffreddamento lento ch' esse subiscono, secondo l' osservazione di Hall, il quale ne ha fatto un' altra non meno

(1) Essai sur l' art. de la Verrerie.

interessante ed è che la sostanza che si separa, e di cui una sola porzione rimane ancora nel miscuglio, esige allora per fondersi una temperatura molto più elevata di quella che poteva mantenerla in liquefazione nello stato di vetro. Kirwan (1) spiega benissimo questo fenomeno per la coesione che acquistano le sostanze le meno fusibili che si separano e che non esercitano più in tale stato sulle altre parti, quell' azione reciproca che aumenterebbe la fusibilità comune nello stato di vetro; ma egli osserva che non bisogna confondere quest' effetto con quello dell' evaporazione che subiscono gli alcali che si trovano in un vetro, evaporazione che fa che un vetro che si tiene lungo tempo in fusione divenga per ciò appunto più duro, e si sa che le lave contengono pure degli alcali.

Se le osservazioni precedenti non possono condurre ad una spiegazione precisa dei fenomeni della vetrificazione, e delle proprietà che caratterizzano la specie di combinazione che forma il vetro, esse possono nondimeno indicarne le cause che ora vado ad epilogare.

357. Se due corpi solidi sono esposti al calore, l' azione reciproca delle parti in contatto, agisce coll' azione espansiva del calore, contro la resistenza della coesione di ciascuno di essi

(1) Observ. on the proofs. of the Huittonian theory.

due corpi: da ciò viene che una sostanza intusibile può servire di fondente ad un'altra che lo è egualmente. L'azion reciproca precede la fusione e l'accelera, e determina, secondo le circostanze, le proporzioni delle sostanze che si liquefanno.

Le sostanze che l'energia della loro azione, possono produrre una saturazione reciproca delle loro proprietà, hanno nella vetrificazione degli effetti maggiori di quelle che non mostrano tale disposizione, allorchè la loro volatilità non vi si oppone, o ch'essa può essere assoggettata dalla forza che produce la combinazione.

La fusibilità che possiedono essendo isolate, è un'altra proprietà ch'è favorevole all'azion ch'esercitano, e che può combinarsi colla precedente.

Nelle combinazioni che sono in uno stato di saturazione, gli elementi agiscono ancora, tosto che il calore abbia distrutto l'effetto della loro condensazione reciproca, ed allora la loro fusibilità naturale può produrre il suo effetto.

L'azion reciproca degli elementi di queste combinazioni, è indebolita di tutta quella che le altre sostanze che sono in azione possono esercitare sopra essi. Da ciò viene che se uno di questi elementi si trova esser volatile, può venir separato ad un calor a cui esso avrebbe potuto resistere senza questa causa: in cotal guisa

che il solfato di soda ed il solfato di potassa vengono decomposti nella vetrificazione, e che per ciò la loro base alcalina può entrare nella composizione del vetro. Se le parti vetrificate si trovano bastantemente ravvicinate per non avere che un' azione comune e risultante, il vetro è trasparente, e le sue parti non esercitano un' azione separata sui raggi luminosi: si dee riguardarlo come una dissoluzione completa ed uniforme, come una sostanza omogenea. Ma quando per l'abbassamento di temperatura, le parti possono isolarsi ed esercitare un' azione che loro è particolare, il vetro prende dell' opacità ed un apparenza terrosa. Quest' effetto è dovuto alla forza troppo grande di coesione che alcune sostanze si trovano avere, mentre delle altre conservano lo stato liquido: tale causa limita la quantità di calce che si può aggiungere ai vetri composti di silice e di alcali, e che malgrado le sue proprietà alcaline, non dev' eccedere 0, 07 la quantità della silice. Se questa quantità di calce eccede (1),, quantunque perfettamente fusa nell'
,, operazione, si precipita pel raffreddamento,
,, si separa dall' alcali, e la massa vetrosa diven-
,, ta opaca. "

Non sì tosto le proprietà delle sostanze sono divenute comuni nel vetro, ed all' incirca medie,

(1) Essai sur l' art de la Verrerie.

l' alcali vi perde la sua solubilità, anche per mezzo degli acidi; ma la silice acquista una grande fusibilità. La calce diminuisce la fusibilità, e l' ossido di piombo l' accresce.

358. Senza il soccorso del fuoco, si formano molti aggregati o combinazioni che hanno un gran rapporto coi prodotti della vetrificazione, vale a dire, nei quali delle sostanze semplici contraggono un' unione che rende le loro proprietà comuni. La forza di coesione che ne risulta, è non solamente simile a quella ch' è dovuta alla liquefazione, ma essa può prevalere di molto su quella di tutte le sostanze che sono state vetrificate. Queste combinazioni possono ricevere egualmente differenti proporzioni nella loro composizione, secondo le circostanze nelle quali sono prodotte.

Le combinazioni che in tal guisa si formano, non sono composte di sole sostanze terrose, esse ricevono ancora degli ossidi nella loro composizione o nella loro aggregazione, e quando questi vi si trovano in certa quantità, passano esse nella classe de' composti minerali detti anche miniere. Questa separazione metodica ha qualche cosa d' arbitrario, perchè non si considera la sola proporzion degl' ingredienti, ma l' importanza che essi hanno relativamente al valore, o agli usi delle arti.

Se detti aggregati o combinazioni hanno mol-

ti caratteri comuni coi prodotti della liquefazione per mezzo del fuoco, hanno poi delle differenze che non debbono essere trascurate.

Quando la liquefazione è completa, la sostanza liquefatta è in uno stato uniforme, e le sue proprietà risultano da quelle di tutte le sostanze che la compongono. Allora soltanto che il raffreddamento si opera con molta lentezza, si possono formare delle combinazioni particolari le quali si separano da quelle che conservano maggiore fusibilità.

Nella liquefazione non rimangono di sostanze volatili che quella quantità che può esser ritenuta in combinazione a quel grado di calore ch' è stato necessario alla fusione.

Al contrario, quando si forma un aggregato od un composto per via d' un soprapponimento successivo, molte sostanze di composizione differente possono riunirsi in proporzioni che variano secondo le epoche della riunione. Esse possono ritenere nella loro composizione delle sostanze volatili, come sono l' acido carbonico e l' acqua, in quantità maggiore che se fossero esposte al calore necessario per la loro liquefazione. Possono inoltre ricevere delle sostanze che non potrebbero conservare nell' azione del fuoco la disposizione organica che vi si riconosce. Infine, esse formano talvolta dei composti uniformi e trasparenti; ma sovente non debbono

essere riguardate che come un miscuglio di differenti sostanze di cui ciascuna non esercita un' azione reciproca colle sostanze vicine, se non alla superficie per mezzo della quale sono in contatto.

Egli è per via di tali differenze che si possono distinguere le sostanze minerali che dovute sono all' azione del fuoco, e quelle non meno che si sono formate per soprapposizione; ma se la sostanza liquefatta ha subito una lentissima diminuzione di moto, essa può aver perduto la sua omogeneità, come abbiamo veduto, ed allora potrebbe riuscir difficile il pronunziar giudizio sull' origine sua.

359. Qualunque sieno l' origine e la formazione d' una sostanza minerale, può essa contenere una certa proporzione d' una sostanza che essendo isolata, avrebbe una grande solubilità, ma che la perde per la sua combinazione con delle sostanze solide, di cui essa diminuisce l' insolubilità. Così la potassa e la soda entrano nel vetro, che acquista una fusibilità corrispondente alla quantità che ne contiene. Si sono trovati egualmente questi alcali nei composti minerali che si sono formati sia coll' azione del fuoco sia per un altro mezzo. Kennedy ha trovato della potassa nella pietra pomice, e della soda nel basalto. E' da lungo tempo che Monnet ha tratto della potassa dalla terra alluminosa della

Tolfa; Bergman e Vauquelin ve l' hanno egualmente riconosciuta, e siccome si può ottenere dell'allume trattando coll'acido solforico la maggior parte delle argille lavate accuratamente, così si può concludere ch' essa potassa è ordinariamente combinata coll' argilla. Klaproth e Vauquelin hanno trovato della potassa nella leucite e nella cepidolite; Vauquelin ne ha ottenuto dal feispato di siberia, e la proporzion di questi alcali può esser talmente grande in certe sostanze, da poter giungere, come giunse Klaproth, a trarre 0, 36 di soda da 100 parti di crisolito (1). Ora, un vetro di buona qualità non dee contenere che 0,25 d' alcali e 0,75 di silice (2): non si può dunque nulla concludere dalla natura delle sostanze che si trova nei minerali relativamente alla loro origine, a meno che queste sostanze non sieno volatili.

La forza di coesione può occultare gli elementi d' un composto minerale e le loro proprietà essenziali, vale a dire quelle che dipendono dall' azione ch' essi possono esercitare, o dalle loro tendenze alla combinazione. Il loro aggregato o la loro combinazione scambievole non presenta più se non quelle proprietà meccaniche che dipendono dalla coesione o dalla gravità,

(1) Klaproth, beitrage, etc. dritter band.

(2) Essai sur l'art. de la Verrerie.

quelle che sono derivate dalla disposizione più o meno simetrica che le loro molecole o le loro parti integranti hanno potuto prendere, ed infine quelle che possono dipendere da alcuni accidenti poco importanti di composizione, come sono i colori.

360. Siffatte qualità possono servir senza dubbio come altrettanti indizj per riconoscere e per classificare questi minerali; ma non è se non col determinare le sostanze che li compongono, che giunger si possa ad una cognizione filosofica della loro composizione, a quella cioè che abbraccia tutti i rapporti che una sostanza semplice o composta può avere con tutte le altre sostanze, e tutti i vantaggi che può offerire alle arti.

Quest' applicazione della chimica alla conoscenza dei minerali, ha ricevuto ai nostri giorni una grande perfezione pei dotti travagli di Klaproth, di Vauquelin, e di parecchi altri chimici che le tracce loro seguono con successo.

Nondimeno se si consulta l' eccellente saggio sull' analisi delle pietre che dobbiamo a Vauquelin (1), si scorge che quest' analisi si è simplificata a misura che ha fatto de' progressi, come già accade a tutte le parti delle scienze che acquistano maggior perfezione mentre all' opposto i mineralogisti, prendendo altro cammino hanno riempiuto di difficoltà la loro scienza.

(1) Ann. de Chim. tom. XXX.

Per dirigere quest' analisi si debbono in prima, consultare i caratteri mineralogici della sostanza che si vuol sottomettervi, senza dare a questi indizj maggior valore di quello che debbono avere: „ la durezza, dice Vauquelin (1), non è una proprietà sulla quale si debba contar molto più che sul colore. La stessa sostanza è dotata d' una moltitudine di gradi di durezza, secondo le circostanze che hanno accompagnato la sua formazione...., Il peso specifico lascia ancora molte cose incerte e indeterminate, poichè è ben raro il trovare esattamente lo stesso peso in molte varietà dello stesso corpo, mentre spesso minerali di natura differente hanno delle gravità specifiche quasi simili,... La forma cristallina, considerata isolatamente, non è capace neppur essa in un gran numero di circostanze di far riconoscere la natura dei minerali, poichè molti ne hanno una di simile, o che almeno sembra tale ai nostri sensi: da ciò venne che dei mineralogisti celebri, prendendo per base dei loro sistemi questa proprietà hanno riunito una folla di sostanze differentissime per la loro natura, e ne hanno separate delle altre perfettamente omogenee „.

Se la sostanza che si sottomette all' analisi è una pietra, si prepara essa riducendola in polvere con de' mezzi meccanici: spesso ciò non basta perchè

(1) Ann. de Chim. tom. XXX.

gli agenti chimici che si debbono impiegare possano separare le sostanze ch' erano riunite.

Si trattano adunque le sostanze che oppongono troppa durezza agli agenti dell' analisi, fondendoli con una proporzion considerabile di potassa o di soda; il composto che ne risulta acquista non solamente molta solubilità, ma le combinazioni isolate che conservavano delle proprietà particolari nella loro riunione, non formano più che una sostanza in cui tutti gli elementi esercitano un' azione reciproca e si prestano ai differenti effetti chimici per via della loro dissoluzione nell' acqua. Se la forza di coesione è considerabilissima, è possibile che l' azion della potassa o della soda non sia sufficiente: così Chenevix non ha potuto liquefare il corindon che per mezzo del borato di soda.

Quando con tali mezzi si è superato l' ostacolo della forza di coesione, i metodi che si debbono impiegare hanno una grande analogia con quelli per via dei quali si ottengono, sull' esempio di Scheele (326), la distinzione e la separazione dei differenti acidi che si trovano nelle sostanze vegetabili. Da un canto si separano gli acidi che potrebbero esistere nella sostanza che si analizza, per mezzo della differenza di solubilità che possiedono le loro combinazioni con delle basi alcaline; dall' altro, s' impiegano differenti acidi per formare delle combinazioni colle basi terrose

o metalliche: quelle che ricusano, in una data circostanza, d' unirsi a questi acidi, si separano da quelle che ne vengono disciolte, si distinguono in appresso quest' ultime tra esse, per mezzo delle combinazioni solubili o insolubili che possono formare coi differenti acidi: di modo che la solubilità o l' insolubilità delle sostanze non combinate è delle differenti combinazioni ch' esse danno, è la proprietà fondamentale che serve a guidare le analisi dei corpi che non provano decomposizione nelle operazioni alle quali vengono sottomessi; la difficoltà consiste nel separare le sostanze che molto si ravvicinano per le proprietà di cui se ne fa uso, e la cura che più d' ogni altro debbono avere gli analisti, si è quella di determinare con esattezza le proporzioni degli elementi delle combinazioni ch' essi corpi separano, o formano.

Se il minerale contiene un acido od una sostanza volatile, la sua analisi rispetto a ciò nulla esige di particolare.

Così gli stessi mezzi chimici servono a verificare la composizione delle sostanze che sembrano le più lontane per le loro proprietà: tutti i metodi tendono a separare i loro elementi per l' intervento della loro elasticità naturale, o ch' è accresciuta dal calore, per l' intervento della loro solubilità e della loro forza di coesione. Essi metodi vengono inoltre aiutati dalle stesse proprietà che ricevono le combinazioni che gli ele-

menti formano con quelle sostanze la cui azione vien diretta sopra i medesimi elementi.

SEZIONE V.

DELLE SOSTANZE METALLICHE

361. I metalli hanno delle proprietà che li distinguono dalle altre sostanze e che sono talmente marcate che alcuno non può più aver dubbio sopra quelle che debbono essere collocate nella classe delle sostanze metalliche a meno che non ve ne esistessero di quelle che non fosse stato possibile di ridurle allo stato di metallo, e che per ciò s' avesse dovuto giudicarle sulla sola considerazione dei loro composti.

Le loro proprietà distintive sono principalmente derivate; 1.° dall' affinità reciproca per mezzo della quale possono tra essi combinarsi, mentre non contraggono unione che con un picciolo numero d' altre sostanze; 2.° dal loro peso specifico ch' è molto maggiore (la gravità specifica dello stagno ch' è il più leggero dei metalli, è di 7, 3, essendo uno l' acqua, ed il peso specifico del soltato di barite, ch' è il corpo più pesante

dopo i metalli, non è che di 4, 5); 3.° dall' affinità principalmente ch' essi hanno coll' ossigeno; 4.° dal risultato della loro ossidazione, che acquista delle proprietà egualmente distinte da quelle delle altre combinazioni.

Le differenze di queste proprietà servono a compararle tra essi: così il peso specifico del platino è più di 20, mentre quello dello stagno non è che di 7, 3; alcuni si allegano in tutte le proporzioni, altri non possono unirsi che in certe proporzioni. Gli uni hanno una così forte affinità per l' ossigeno, che appena si può separarlo, al contrario, ve ne sono alcuni che hanno un' affinità debolissima. Gli ossidi degli uni e degli altri si comportano in una maniera differentissima cogli acidi e cogli alcali.

Quella tra queste proprietà che ha la maggior influenza sulle loro qualità apparenti e su quelle di cui le arti ne fanno uso, si è la forza di coesione i cui effetti combinandosi con quelli della figura delle loro molecole, fa questa variare la loro pieghevolezza, la loro elasticità, la loro duttilità e la loro malleabilità, la quale sembra provenire non da altro, se non perchè „ le molecole hanno „ la facoltà di cedere alla pressione scorrendo le „ une sulle altre in maniera che i punti pei quali „ esse s' attraevano, quantunque realmente fuori „ del loro sito naturale, si trovano sempre a delle

„ distanze talmente picciole da far sì che l'aderen-
„ za continui ad aver luogo (1) „

In fine i metalli differiscono tra essi per le combinazioni che posono formare col solfo, col fosforo e col carbonio.

L' istoria di tutte le proprietà distintive dei metalli, abbraccia una parte estesissima della chimica. Io non mi propongo che di comparare la loro azione chimica con quella delle altre sostanze e di indicare le cause dei fenomeni particolari che le sono dovuti.

CAPITOLO PRIMO.

Dell' azion reciproca dei metalli.

362. Due ostacoli s' oppongono sì all' azione che i metalli possono esercitare sulle altre sostanze, come pure alla loro azione reciproca, i quali diminuiscono l' effetto della loro affinità: sono essi la forza loro di coesione ed il loro peso specifico. E' d' uopo esaminare qual sia la loro influenza e valutare i loro effetti. Ma siccome il mercurio resta liquido fino a 38 gradi del termometro centigrado (gradi 30, 40 del termometro di Reaumur), sotto la congelazione dell'

(1) Traité de Minér. par Hauy, t. III, p. 348.

acqua così il primo ostacolo non esiste rispetto ad esso. Dalla considerazione delle proprietà del mercurio si può adunque riconoscere in che consista tale azione indipendentemente dalla forza di coesione, di cui ne osserveremo gli effetti negli altri metalli.

Quantunque il mercurio sia perfettamente liquido, non gode tuttavia che d' una debolissima tensione ad una temperatura ordinaria: da ciò viene che può prendere lo stato di vapor elastico nel vuoto, e condensarsi in globuli per un abbassamento di temperatura; ma quest' effetto è molto meno considerabile di quello della maggior parte degli altri liquidi.

Come accade agli altri liquidi, dee disciogliersene ad una stessa temperatura, una quantità eguale in uno dato spazio, sia che questo spazio sia vuoto, sia che riempiuto si trovi d' un aria più o meno compressa (173): il che spiega l' osservazione che Monge e Vandermonde hanno fatta della dissoluzione del mercurio nell' aria atmosferica (1).

La sua tensione s' accresce colla temperatura, ed a 600 gradi del termometro di Fahreneith, essa può mantenerlo in vapori: di modo che essa allora equivale al peso dell' atmosfera. Siccome poi aumenta proporzionalmente colla temperatura

(1) Mém. de l'Acad. 1786. p. 435.

così si vede che nelle arti in cui s' espone il mercurio e le sue amalgame ad un' alta temperatura, l' aria che si trova più o meno riscaldata può tenerne una quantità notabile in dissoluzione, nondimeno la dissoluzione del mercurio per mezzo dell' aria, non dee compararsi che fino ad un certo punto con quella degli altri liquidi, a cagione della combinazione più intima che questo metallo può formare coll' ossigeno ossidandosi.

Quest' ultima proprietà distingue principalmente i metalli che esercitano un' azione energica sull' ossigeno. Alcuni e particolarmente il zinco, hanno una tensione considerabile tosto che la forza di coesione cede all' azione del calorico, di maniera che essi si volatilizzano abbondantemente appena che sono in fusione. Ma questa tensione non produce alcun effetto di dissoluzione col contatto dell'aria perchè succede una combinazione intima coll' ossigeno, ed anche precede l' intiera liquefazione; di maniera che quel principio, che una sostanza divenuta gasosa si trova in quantità eguale, alla stessa temperatura, in uno spazio sì vuoto che ripieno d' aria, non può essere applicato a questa circostanza.

Non si scorge adunque che abbia luogo una dissoluzione per mezzo dell' aria se non nei metalli che non hanno che una debole azione sull' ossigeno; così l' oro esposto al fuoco d' una lente potente, si riduceva, secondo l' osservazione di

Macquer, in vapore che indorava le lame d'argento esposte a questa esalazione.

Se il mercurio, ad una temperatura bassa, non ha che una tensione molto inferiore di quella degli altri liquidi, sembra che questa differenza dipenda in gran parte dal suo peso specifico, ch'è una forza opposta all'elasticità, e che concorre colla forza di coesione, giacchè in generale i liquidi più svaporabili sono i liquidi i più leggeri. Si può considerare la tension elastica da una parte, il peso specifico e la forza di coesion dall'altra, come forze opposte. Non bisognerebbe riguardare però il peso specifico come la sola causa della differenza della tensione dei metalli in fusione, od anche degli altri liquidi, ma qualunque sia il principio di questa proprietà, non si dee distinguerla dalla forza di coesione o dall'azion reciproca delle molecole che ne rappresenta tutti gli effetti.

Così il mercurio dee conservare pel suo peso specifico, alcuni attributi della forza di coesione, malgrado la sua liquidità: l'azion mutua delle sue molecole dee produrre degl'effetti maggiori di quella dei liquidi i più svaporabili; dee dunque facilmente ridursi in globuli, e questi confondersi per la loro azion mutua. Tale proprietà per altro viene distrutta dall'affinità d'un metallo che può incorporarsi col mercurio: essa diminuisce a misura che la temperatura diventa più elevata ed aumenta la sua tensione.

363. Alcuni fenonemi provano che il mercurio esercita sopra un certo numero di sostanze un' azion più forte dell' azione mutua delle sue molecole. Sembra esso tenere, per esempio, un pò d' acqua in dissoluzione, quantunque Boerrahave non abbia potuto accorgersene per via di un qualche cangiamento nel peso: quello ch' egli impiegava era già probabilmente saturato d' acqua. Il ferro che si tiene immerso nel mercurio vi si ossida; il che non potrebbe fare che per mezzo dell'acqua che decompone. Esso aderisce al vetro d' un barometro e prende una superficie piana, allorchè si è scacciata con molta cura l' acqua che esso può contenere, e quella non meno che aderir può al vetro: prendendo le stesse precauzioni per iscacciar l' acqua da un tubo capillare, esso giunge a livello (1).

Tuttavia l' azion del mercurio non si mostra che ad un debole grado, e sopra un picciolo numero di sostanze non metalliche, se si eccettuano l' ossigeno, il solfo ed il fosforo; gli altri metalli non ne danno che indizj ancora più deboli. Rumford ha provato che delle lamine d' argento dorato non acquistavano alcun peso, tenendole nell' aria assai umida, mentre tutte le altre sostanze che ha sottomesse alla stessa prova ne hanno preso uno più o meno considera-

(1) Seances des Ecoles Normales, t. III. p. 50.

bile (1). Si dee adunque riguardare questa proprietà d' esercitare un' azion scambievole più o meno forte, e d' essere inattivo colla maggior parte delle altre sostanze, come un attributo che distingue i metalli: nondimeno, ad un'alta temperatura, i fondenti accelerano il termine della liquefazione dei metalli, il che attesta ch' essi esercitano allora un'azione efficace sopra di essi.

364. Il mercurio per uno stesso numero di gradi del termometro, si dilata molto più che i metalli solidi: mentre passa dalla congelazione allo stato liquido, un termometro d'alcool rimane allo stesso termine. Cavendish ha osservato che il termometro era egualmente stazionario durante la liquefazione del piombo e dello stagno (2): non si può dunque dubitare che il calorico non segua, coi metalli, le stesse leggi che cogl' altri corpi, finattantochè sono solidi o liquidi, e che passano da uno stato all' altro.

Questa proprietà che essi hanno d' assorbire il calorico liquefacendosi, conferma che la forza di coesione è un ostacolo alla combinazione del calorico (108), donde si dee concludere che i metalli debbono provare l' effetto del calorico, vale a dire debbono dilatarsi; e tanto più quanto la loro forza di coesione diminuisce, o ch'es-

(1) Trans. philos. 1787.

(2) Observ. on M. Hutchins exper. Trans phil. 1783.

si s' approssimano allo stato di liquefazione: quando poi sono nello stato liquido, la loro dilatazione per le stesse quantità di calorico dev' ancora divenir tanto maggiore quanto son essi più vicini al termine dell' ebollizione come si osserva negli altri liquidi (105).

Siccome fra gli altri liquidi che passano allo stato solido, havvene che subiscono una contrazione, ed havvene degli altri che si dilatano, così havvi pure dei metalli che si contraggono e degli altri che provano un' espansione. Il mercurio è nel numero de' primi, e dietro una sperienza di Brawn, Cawendish calcola la sua condensazione ad $^1/_{23}$ del suo volume.

Reaumur ha notato da molto tempo questa differenza tra i metalli (1). Ha egli osservato che il ferro crudo fuso si dilata raffreddandosi; di modo che la superficie sua diventa convessa per via d' un tale effetto, ed al contrario quella dei metalli che si contraggono diventa concava: in conseguenza il ferro crudo riempie le forme nelle quali esso si cola, e ne prende la figura esatta, mentre quella che prendono gli altri metalli soffre una contrazione od un ristringimento.

Questo grande osservatore paragona tale espansione con quella dell' acqua che si congela: egli osserva ch' essa precede nel metallo fuso, come

(1) Mém. de l'Acad. 1726.

pure nell' acqua, il momento della congelazione; l' uno e l' altra cominciano dal dilatarsi tranquillamente, e l' effetto diventa maggiore quando si approssimano alla congelazione: talmente che dalla loro superficie si slanciano allora de' getti di tali sostanze.

Egli ha sottomesso i differenti metalli noti nel suo tempo, a delle sperienze di fusione, esaminando specialmente se il metallo solido veniva a galleggiare sul liquido nel quale s' immergeva per distinguere quelli che provavano una contrazione, da quelli che si dilatavano, passando allo stato solido, e rinvenne che il ferro crudo, il bismuto, e con qualche incertezza l' antimonio, resi liquidi, erano i soli che avessero la proprietà di dilatarsi, ma la contrazione degli altri non è però eguale tra essi.

In fine il solfo, il sego e la cera gli hanno presentato un peso specifico maggiore nello stato solido che nello stato liquido: il che conferma che la contrazione delle sostanze che passano allo stato solido è il fenomeno generale, mentre che la dilatazione è un eccezione, ma essa non appartiene all' acqua sola, e non può essere attribuita ad altra causa, se non alla disposizione che prendono le molecole, allorchè passano allo stato solido, e che era già stata osservata da Reaumur.

365. Se il passaggio dallo stato liquido allo

stato solido è tranquillo, le molecole dei metalli possono prendere un ordine simetrico, ed essi cristallizzano; ma quantunque differiscano tra essi per la disposizione a cristallizzare, le forme dei cristalli variano pochissimo, e sia che questa cristallizzazione possa operarsi, oppure che la forma delle molecole e i rapporti delle loro posizioni, vengano alterati per la compressione, le proprietà distintive di ciascun metallo, quelle cioè che dipendono dalla sua azione chimica, restano intatte. Non sono sensibili altri cangiamenti che quelli che debbono provenire da un maggior ravvicinamento delle molecole.

Gli effetti adunque che sembrano dipendere dalla forma e dall' ordine simmetrico delle loro molecole, non sono relativi che alla cristallizzazione, e ad alcune modificazioni dell' azion reciproca, in quanto che essa produce la durezza, la pieghevolezza, la friabilità e la duttilità; da ciò vengono ancora le differenze che si osservano relativamente a queste proprietà, allorchè s' espongono i metalli all' azion del calore: la malleabilità e le duttilità di alcuni aumentano, ed alcuni altri diventano più friabili: questa considerazione deve applicarsi allo stato del mercurio che provò la congelazione, poichè si trovò in esso della flessibilità e della malleabilità; ma non si può concludere cosa alcuna dalle qualità che il mercurio riguardo a ciò presenta in uno stato così

vicino alla liquefazione, in confronto di quelle qualità che avrebbe, se si trovasse ad una grande distanza da tale stato.

366. L' azion che il mercurio esercita sugli altri metalli, e per conseguenza la sua affinità comparativa per essi, potrebbero misurarsi dalla quantità ch' esso discioglierebbe di ciascuno di essi, se gli opponessero una eguale coesione; ma differiscono molto tra essi rispetto a ciò. Nondimeno si vede che havvi una grande differenza ch' è indipendente della forza di coesione; poichè discioglie facilmente ed a freddo l' oro che ha una grande tenacità, mentre non può combinarsi nè col ferro nè con il cobalto, e non discioglie che difficilmente alcuni altri metalli. L' argento è uno di quelli che hanno maggior affinità per esso, e col mezzo della condensazione che la sua combinazione prova, diventa essa più pesante dello stesso mercurio.

Si osservano in questa dissoluzione dei metalli gli stessi effetti che in quelle che operate vengono per mezzo d' altri dissolventi (16). In fatti il metallo solido assorbe a principio del mercurio, finattantochè la forza di coesione sia abbastanza diminuita perchè il mercurio possa in appresso operarne la dissoluzione, e renderlo liquido, e avanti d' entrare in dissoluzione, l' argento diventa tanto più friabile quanto più s' appropria una maggior quantità di mercurio.

La dissoluzione è tanto più pronta e facile,

quant' è maggiore la quantità del dissolvente. Il calore favorisce questa combinazione per la diminuzione ch' esso produce nella forza di coesione del metallo solido, il calore è inoltre necessario per alcune amalgame. Se esso però è troppo, diventa allora nocivo per la volatilità che comunica al mercurio, la quale accrescendosi fino ad un certo punto, fa sì ch' esso si separa da tutte le sue combinazioni cogli altri metalli

Il calore agisce ancora, col favorire l' amalgamazione, pel movimento che introduce in ragione delle ineguaglianze di temperatura: esso è secondato in ciò dalla triturazione che ravvicina al metal solido le parti del liquido che ne sono meno saturate.

A guisa degli altri dissolventi, il mercurio facilita la combinazione dei metalli con delle altre sostanze, le quali precedentemente non avrebbero potuto agire con una massa bastantemente considerabile per vincere la resistenza della coesione: di modo che i metalli che sono ridotti in amalgama, e che hanno per l' ossigeno un' affinità maggiore che pel mercurio, il quale ha potuto distruggere la loro coesione, si ossidano più facilmente che nello stato d' isolamento.

Le combinazioni del mercurio coi metalli tendono a prendere una forma cristallina, ed havvene in fatti che cristallizzano, quando s' abbandonano a se stesse, come si è osservato sopra

l' amalgama di stagno. Si scorge qui un effetto analogo a quello della cristallizzazione dei sali nell' acqua. Una parte del metallo tenuto in dissoluzione rimane nel liquido, mentre che un' altra parte cristallizza con un' altra quantità di mercurio, determinata dalla forza di coesione che appartiene a questa combinazione: si fa una divisione del metallo solido, e si formano due combinazioni, di cui una ha un eccesso di questo metallo e diventa solida, e l' altra con un eccesso di mercurio rimane liquida.

Siccome le malgame hanno ordinariamente una consistenza che s' oppone a quest' effetto, così desso si produce più facilmente tenendo la dissoluzione ad un grado di calore elevato, ed impiegando una grande proporzione di mercurio. In tal guisa Sage ha operato la cristallizzazione di molte amalgame, ed ha osservato che la cristallizzazione della maggior parte si faceva alla superficie del liquido, come anche quella dell' argento, quantunque l' amalgama dell' argento fosse divenuta più pesante dello stesso mercurio. L' amalgama dell' oro però cristallizza al fondo. Il primo effetto si spiega colla maggior proporzione del metallo solido ch' entra nella formazione dei cristalli e che essendo più leggero del mercurio dee produrre una maggior leggerezza nella parte che cristallizza che in quella che rimane liquida; nella prima il più pesante è quello che domina; di modo che il peso specifico di questa amalgama

varia secondo le proporzioni. L' oro essendo il più pesante, un effetto per conseguenza contrario deve aver luogo. La figura di tali cristalli non è quella propria di ciascun metallo, ma essa appartiene alla combinazione.

Le amalgame hanno tanto maggior liquidità, quanto è maggiore la proporzione del mercurio; e allorchè si scaccia questo per mezzo del calore, esso esige un grado tanto più elevato, quanto più la proporzione sua si trova diminuita: in fine la gravità specifica della maggior parte delle amalgame, fors' anche di tutte, è maggiore di quella del metallo, e del mercurio separatamente preso.

367. Le leghe ci presentano delle proprietà analoghe, trane quelle che dipendono dalla liquidità in una temperatura ordinaria; di maniera che le amalgame sono una lega d' un metallo naturalmente liquido con dei metalli solidi.

Nelle combinazioni dei metalli, non si scorge tra essi alcun effetto simile a quelli che si osservano nelle combinazioni in cui le proprietà antagoniste vengono saturate. Si fa al contrario una distribuzione di proprietà, in ragione di quelle che possiedono gli elementi e delle quantità che possono riunirsi. Una lega diventa, per così dire un metallo medio colle modificazioni che dipendono dall' azione reciproca delle sue molecole, ma conserva tutte le qualità distintive dei metalli.

L' azione che i metalli esercitano gli uni sopra

gli altri, varia per l' affinità non men che pei rappotti di fusibilità e di gravità specifica; di maniera che l' affinità essendo eguale, i metalli sono tanto meno disposti ad allegarsi, quanto più differiscono per la loro fusibilità e per la gravità loro specifica. Quando la loro affinità non è grande, la distanza della fusibilità può essere un ostacolo sufficiente per opporsi alla loro unione: così il ferro che si salda e s' unisce facilmente al rame, e che mostra con ciò un' affinità bastantemente energica per esso, non può con tutto ciò allegarsi che in picciola proporzione con questo metallo, per mezzo della fusione.

In generale, le leghe hanno una durezza maggiore che i metalli di cui sono composte; il che è una conseguenza della contrazione ch' essi provano: ma questa qualità varia secondo la proporzione. Aumentandosi quella del metallo il più duttile, la lega diventa anch' essa meno dura, e al contrario diventa più dura e più friabile con una proporzione maggiore del metallo il più duro; lo stesso accade rispetto alle altre qualità che ciascun metallo trasmette in una maniera più o meno sensibile alla lega, nella composizion della quale esso entra.

Le leghe hanno, al contrario, una fusibilità maggiore di quella che risultar dovrebbe dalla fusibilità dei metalli separatamente presi: è anche questo un effetto che risulta dall' azion re-

ciproca ch' essi esercitano, e ch'è simile a quello che si osserva nell' azion mutua degli alcali e delle terre: come accade nelle terre, l' azion mutua di tre metalli produce talvolta un effetto maggiore di quello di due. Di ciò deriva che quella lega (la cui conoscenza dobbiamo a Darcet) composta di 8 parti di bismuto, di 5 di piombo e di 3 di stagno, acquista una fusibilità tale, che diviene liquida ad una temperatura inferiore a quella dell' ebollizione dell' acqua; il che prova che i metalli esercitano un' azione scambievole che determina la loro liquefazione, anche quando son essi nello stato solido, poichè a tale temperatura ciascun dei tre metalli è ben lontano dall' entrare per se stesso in liquefazione: è questo pure un effetto simile a quello che si osserva nel miscuglio delle terre per se stesse infusibili (357).

Tale effetto dell' azion mutua dei metalli s' osserva egualmente nelle amalgame. Il bismuto ha la proprietà di formare un' amalgamo liquido, che passa attraverso la pelle di camoscio: quella di piombo ha molto meno liquidità; ma se vien mescolata colla prima, essa ne acquista una che le permette di attraversare la pelle di camoscio.

Il bismuto esercita la stessa azione su degli altri metalli, particolarmente nell' amalgama ch' esso produce in comune collo stagno, e si adopera per istagnare le palle di vetro che non si po-

trebbero sottomettere al metodo ordinario di stagnatura.

Tuttavia, se l' affinità dei metalli che formano una lega non è così considerabile, essi conservano bastante differenza nella fusibilità, perchè il più fusibile entri in liquefazione prima dell'altro, allorchè si sottomette ad un calore graduato, e possa anche per la maggior parte colare, prima che l' altro abbia cominciato ad entrare anch' esso in fusione. Se la lega è composta di tre metalli, il più fusibile può strascinare seco quello degli altri due pel quale ha una maggiore affinità, o la di cui fussibilità differisce meno dalla sua propria.

Su questa proprietà è fondata un' operazione di metallurgia che si chiama liquefazione, per mezzo della quale si separa l' argento dal rame coll' intermezzo del piombo. Quando adunque si vuol fare questa separazione, si aggiugne una certa quantità di piombo al rame che contiene dell' argento, e si dà a questa lega ternaria una forma schiacciata, poscia s' espone questa lega ad un calore che dee solamente bastare per far fondere e colare il piombo il quale strascina seco l' argento: se nella stessa lega vi si trova dell' oro, rimane esso unito al rame, mentre il solo argento cola col piombo. Siccome però l' azione è modificata dalle proporzioni, così quando quella dell' argento è considerabile, questo metallo si

divide fra il rame ed il piombo: se al contrario la proporzion del piombo è troppo grande, la sua azione diventa troppo forte, e liquefa una porzione di rame.

Appunto perchè la lega accelera la liquefazione, favorisce essa l' ossidazione a cui s' opponeva la forza di coesione, nella guisa stessa che abbiamo osservato, che i metalli, disciolti dal mercurio, si ossidano molto più facilmente che quand' essi manifestano la loro forza di coesione: quest' effetto per altro dee precedere la liquefazione effettiva e aver luogo nell' istante soltanto che la forza di coesione è abbastanza diminuita. „ Quando il platino, dice Proust, si trova combinato con degli altri metalli, esso si ossida più facilmente che non si è creduto fin' ora. Il platino ha dunque questa proprietà, come gli altri metalli, nei quali lo stato di combinazione favorisce sempre l' ossidazione (1). "

368. Se l' affinità d' un metallo per un altro non è abbastanza considerabile per superare in tutte le proporzioni gli ostacoli che opposti vengono dall' affinità mutua delle parti di ciascun metallo, dalla differenza di fusibilità e da quella di peso specifico, si fa allora una divisione, nel modo stesso che abbiamo veduto che si faceva mediante la differenza di solubilità nell' azione

(1) Ann. de Chim. tom. XXXVIII.

reciproca degli acidi e degli alcali (62, 69).
Il metallo il più leggero forma una lega nella quale domina, e questa lega vien soprapposta ad un' altra nella quale il metallo il più pesante si trova in maggiore proporzione. Bergman ha analizzato questo fenomeno nel miscuglio del ferro e dello stagno (1). Se si fondono parti eguali di ferro e di stagno, si formano due leghe, la superior delle quali è composta d' una parte di stagno e di 1/21 di ferro, mentre l' inferiore non contiene che una parte di ferro ed una mezza parte di stagno. Se dunque si liquefa un miscuglio nel quale lo stagno non sia più della metà del ferro, non si ha che una sola lega, e non se ne forma egualmente che una sola, se il ferro non fa che 1/22 del peso dello stagno. Nella prima, le proprietà del ferro dominano; nella seconda, dominano quelle dello stagno. Le quantità intermediarie fra quelle che si sono denotate, producono le due leghe i cui rapporti variano secondo le quantità. La teoria di Bergman si applica agli altri metalli che si separano formando due masse, le cui proporzioni sono determinate dalla gravità specifica e dalla fusibilità rispettiva.

Si osservaro, secondo Guyton (2), queste due leghe à proporzioni inverse nella fosione

(1) Bergm. de ferr. et stam. igne commix.
(2) Ann. de Chim. tom. XLIII.

dell' argento ed in quella del piombo col ferro (1).

Quando si fondono parti eguali di piombo e di zinco, si formano ancora due leghe, secondo l'osservazione di Beaumé. Ho verificato che la superiore conteneva del piombo, e l' inferiore dello zinco.

Il cobalto e l' argento si separano egualmente in due masse, in ciascuna delle quali si conosce al solo colore, secondo Gellert, l' esistenza dei due metalli. Lo stesso chimico ha osservato che quando si fondeva insieme il cobalto ed il piombo, la massa raffreddata si trovava separata in due, donde ha concluso che questi due metalli non si univano punto; ma Wasserberg osserva (2) che se si fonde in appresso il cobalto con del ferro, si precipita del piombo.

Il nichelio e l' argento danno ancora due masse separate, che si è preteso che fossero formate ciascuna d'un metallo senza miscuglio. E' da credere che non sieno state sottomesse ad un esame abbastanza esatto, e che la doppia lega sia un fenomeno generale in tutti que' che non si uniscono in tutte le quantità: le proposizioni però che si stabiliscono, debbono variare nei differenti metalli.

La differenza di peso specifico basta per ista-

(1) Ann. de Chim. tom. XLIII.

(2) Instit. Chim. tom. I, p. 395.

bilirne uno nelle proporzioni delle leghe, anche in quelle in cui non si fa separazione alcuna pel raffreddamento: di modo che se si lascia molto tempo il bagno tranquillo, si trova nella parte inferiore una maggior proporzione del metallo più pesante. Da ciò viene la necessità di tener mescolate con gran diligenza le leghe, per ottenerle in uno stato uniforme.

Le leghe hanno quasi tutte un peso specifico maggiore dei metalli che le compongono, presi questi separatamente: tale differenza è qualche volta considerabile. Borda ha osservato che l' ottone aveva un peso specifico di circa un decimo maggiore di quello dei due metalli che lo hanno formato. Con tutto ciò vi sono alcune eccezioni. Il rame e l'argento hanno un peso specifico minore quando sono allegati, che quando sono isolati. Lo stesso accade rispetto alle leghe d' oro e di stagno e rispetto pure a quella d'oro e di ferro, non che a quella di bismuto e di ferro. L' accrescimento di volume di queste leghe dev' essere attribuito alla stessa causa di accrescimento che si osserva nel ghiaccio ed in alcune amalgame.

Tutte le proprietà che quì abbiamo riconosciuto nei metalli, provano ch' essi esercitano un' azione scambievole, simile a quella delle altre sostanze che nella loro combinazione non producono sensibilmente una saturazione di proprietà

antagoniste, ma che ne prendono di medie tra quelle che ciascuna sostanza possiede secondo la loro energia, e secondo la loro quantità rispettiva. Non vi sono che le proprietà che dipendono dall' azione reciproca delle molecole, le quali ricevono un' alterazione cagionata dal ravvicinamento di esse molecole, o della forma ch' esse prendono. L' azione del calorico concorre, coll' affinità reciproca dei metalli, a distruggere gli effetti della coesione che aveva da prima ricevuto un accrescimento in forza della condensazione dovuta alla detta affinità.

CAPITOLO II.

Degli ossidi.

369. Il carattere dominante delle sostanze metalliche è la lor infiammabilità o l'affinità ch'esse hanno per l' ossigeno; tutte le altre combinazioni ch'esse possono formare, cedono a questa affinità, a meno che la forza di coesione non abbia abbastanza energia per mantenerle. E' appunto tale proprietà, insieme coi suoi risultati, quella ch' io vado ora ad esaminare, comparando sotto questo rapporto i metalli cogli altri corpi semplici che la possiedono, e cercando inoltre di trovare nelle loro disposizioni primitive, la ra-

gione dei fenomeni ch'essi presentano nella loro ossidazione.

L' ossidazione dei metalli, e le proprietà degli ossidi ch' essi formano, dipendono dalla forza delle loro affinità per l' ossigeno, dalla loro forza di coesione, dalla loro fusibilità, dalla loro volatilità, dai gradi d' ossidazione ai quali possono pervenire, in ragione di essa qualità, dalla condensazione che l'ossigeno vi prova, e dalla quantità infine di calorico ch' esso ritiene.

I metalli differiscono notabilmente nell' affinità che mostrano per l' ossigeno. L' oro, l' argento ed il platino non possono ordinariamente combinarsi con esso ossigeno se non coll' intermezzo d' un acido il quale per la propria sua azione asseconda quella dell' ossigeno che dee trovarsi in uno stato di condensazione. Con tutto ciò sembra che questa difficoltà di combinarsi coll' ossigeno ch' è nello stato elastico, non dipenda che dalla forza di coesione di questi metalli che esigono un alto grado di temperatura perchè possano prendere lo stato liquido: ora quest' alta temperatura accresce proporzionalmente lo sforzo elastico del gas ossigeno, e aumenta per ciò l' ostacolo alla sua fissezza, poichè l' argento ed anche l'oro, allorchè perdono la loro coesione formando un' amalgama liquida col mercurio, possono ossidarsi anche alla temperatura dell' atmosfera.

Si potrebbe opporre a quanto ho detto, che l' oro e l' argento si sono vetrificati allorchè sono stati esposti al forte calore delle lenti (1); ma se si riflette alla descrizione ch' è stata data di quest' effetto, si vede manifestamente che ciò è dovuto all' azione d'alcune parti del sostegno il quale ha sforzata la vetrificazione di que' metalli, nella stessa guisa che l' azion d' un acido è quella che determina la loro ossidazione e la loro dissoluzione, vero essendo che il colore della parte vetrificata variava secondo la natura del sostegno, e vero egualmente essendo che questo pure si vetrificava nel sito istesso che sosteneva il metallo, e formava un vetro colorato per mezzo dell' ossido dello stesso metallo.

In fatti gli ossidi di questi metalli, che non hanno potuto formarsi che per un concorso di cause, riprendono facilmente lo stato metallico, allorchè s' espongono all' azion del calore, e cessano d' esser difesi da un' affinità risultante. Non si può supporre che questa medesima azione, resa molto più energica, potesse produrre un'effetto tutto opposto.

Il detto fin quì dee applicarsi alla vetrificazione che Macquer ha veduto operarsi alla superficie dei globuli d' argento, rinchiusi entro

(1) Macquer, diction. de Chim. au mot verre ardent.

delle pallottole di pasta di porcellana. La combustione che provano i diamanti ed altre sostanze combustibili entro a vasi di porcellana rinchiusi colla maggior cura, allorchè s' espongono ad una temperatura elevatissima, fa vedere che questa sostanza in tal caso non garantisce punto dall' accesso dell' ossigeno. L' argento si è dunque trovato sottomesso all' azione combinata della porcellana e dell' ossigeno: si è trovato nello stesso caso d' un ossido d' argento, il quale, combinato colle terre, resiste ad un' alta temperatura. L' effetto potrebbe dipendere dall' acqua che l' allùmina avesse potuto ritenere, ma la spiegazione sarebbe la stessa.

370. Poichè la forza di coesione è un ostacolo all' ossidazione, i metalli adunque debbono resistere all' azione dell' ossigeno in ragione della loro durezza, e l' elevazione della temperatura deve intervenire in ragione della loro fusibilità, supponendo sempre che l' affinità sia la stessa. Così alcuni metalli che hanno una forte affinità per l' ossigeno, come sono lo zinco e lo stagno, si conservano senza ossidazione, o non ne contraggono che una leggera alla loro superficie, allorchè si lasciano esposti all' atmosfera; ma essi si ossidano tosto che diventano liquidi, od anche tosto che approssimano allo stato liquido, e che la loro forza di coesione si trova abbastanza indebolita.

Quantunque il mercurio non sembri avere che un' affinità per l' ossigeno poco differente da quella dell' oro e dell' argento, può nondimeno ossidarsi ad una certa temperatura. La più conveniente a tale effetto si è quella che s' approssima alla sua ebollizione. Se esso non avesse la proprietà di vaporizzarsi ad una temperatura poco elevata, non si combinerebbe più facilmente coll' ossigeno che l' argento e l' oro; poichè, quand' è ossidato, abbandona l' ossigeno ad una temperatura che non sorpassa ch'un poco quella nella quale l' ossidazione si è operata, e che nella supposizione d' una forza di coesione più considerabile, abbisognerebbe, per distruggerne l' ostacolo, un calor superior di quello nel quale può mantenersi un' ossido.

Se dunque l' oro e l' argento non possono ossidarsi in forza della sola azione del calore, ciò dipende perchè essi esigono, per liquefarsi, una temperatura più elevata di quella in cui l' ossido di mercurio può esistere. Ciò che prova che perfino la forza di coesione di cui è dotato il mercurio anche nello stato liquido, ed i cui effetti debbono essere confusi con quelli della gravità specifica, è un ostacolo alla sua combinazione coll' ossigeno, si è che quand' esso si tiene fortemente agitato coll' aria atmosferica o nell' acqua, si giugne a fargli prendere un cominciamento d' ossidazione nel quale esso riceve la forma

d' una polvere nera, ma non può passare questo primo termine; onde perchè esso formi l' ossido rosso, bisogna che sia ridotto in istato di vapori. Vedremo tosto come questo stato possa influire sul suo grado d' ossidazione.

371. Un' altra proprietà che modifica i risultati dell' affinità dei metalli per l' ossigeno, e della resistenza di coesione, si è la volatilità che acquistano per mezzo del calore.

Un metallo che si volatilizza tosto ch' entra in liquefazione come lo zinco, si trova subito nello stato il più favorevole alla combinazione (207); dee adunque combinarsi immediatamente con una proporzion determinata d' ossigeno, con quella porporzione cioè nella quale l' azion reciproca produce la maggiore condensazione: questa diventa una causa che limita le proporzioni d' ossigeno ch' entrano in combinazione. Allora l' azion ulteriore del gas ossigeno non può superare l' ostacolo che ad esso oppone la condensazione, come abbiamo osservato nella formazione dell' acido solforoso, e dell' acido fosforoso, i quali non passano allo stato d' acido solforico e d' acido fosforico se non sotto altre condizioni, e nella produzione dell' acqua che riceve in un tratto delle proporzioni costanti d' idrogeno e di ossigeno. Se gli ossidi che in tal guisa si formano sono esposti ad un più forte calore, la fissezza ch' hanno acquistata è cagione che si

svolga dell' ossigeno: il che conferma che il calore non contribuisce all' ossidazione se non perchè distrugge la resistenza della coesione.

Le osservazioni precedenti si applicano all' ossidazione del mercurio, e danno la spiegazione dei due gradi d' ossidazione a cui è limitato. L' azione reciproca delle sue parti s' oppone alla sua combinazione coll' ossigeno; se viene diminuita con dei mezzi meccanici, passa ad uno stato d' ossidazione, che si può comparare a quello dell' ossigenazione del solfo che forma l' acido solforoso. Per produrre una combinazione più intima, è d' uopo che sia ridotto in vapore bastantemente denso: allora è in dissoluzione nell' aria atmosferica e i due fluidi elastici che esercitano un' azion mutua, entrano in combinazione nelle proporzioni che debbono produrre la maggior condensazione: in ragione di questa condensazione, l' ossido che si è formato, si precipita, e le sue molecole possono aggrupparsi come quelle d' una sostanza salina che cristallizza in un liquido o d' un liquido che, per un abbassamento di temperatura, passa lentamente allo stato solido.

372. Questa condensazione del metallo e dell' ossigeno non è un' ipotesi, ma è provata dalla fissezza dell' ossido, che n' è una conseguenza, così l' ossido di mercurio è meno volatile del metallo. Lo zinco ch' è volatile ad un grado di calore poco elevato, forma un ossido che resiste

al maggior grado di calore senza volatilizzarsi. L' ossido d' antimonio è molto meno volatile del metallo. L' ossido d' arsenico lo è meno del arsenico, quantunque gli ossidi qui nominati abbiano tutti ricevuto nella loro composizione un elemento naturalmente assai elastico. Tutto l' effetto però della tensione dell' ossigeno e di quella del metallo è distrutto dalla forza d' affinità, e non è se non quando questa tensione ha preso un intensità bastante, ch' una parte più o meno considerabile dell' ossigeno può svolgersi in gas.

Si vede adunque che gli ossidi debbono giugnere ad un termine d' ossidazione ch' essi oltrepassare non possono nelle circostanze ordinarie, vale a dire allorchè l' affinità dell' ossigeno non viene assecondata da qualche circostanza favorevole all' azione sua, e ch' essi debbano specialmente giugnere a detto termine, quando la loro volatilizzazione permette loro di esercitar sull' ossigeno un' azione che non è contrariata dalla forza di coesione, nè dal peso specifico.

373 Molti chimici colpiti da questi termini fissi a cui sono limitate alcune ossidazioni, suppongono che vi sieno sempre dei gradi determinati a cui la combinazione dell' ossigeno possa essere assoggettata. Prestano eglino così alla natura una bilancia la quale, sottomessa ai suoi decreti, determina le proporzioni delle combinazioni, senza far eglino alcuna attenzione alle circostanze in

cui possono trovarsi le cause che limitano l' azione delle sostanze che tendono a combinarsi, e delle quali importa alla teoria di calcolare l' influenza.

Proust, chimico, le cui opinioni sono d' un gran peso, ha specialmente cercato di stabilire questa dottrina, appoggiandola su molti fatti nuovi ed interessanti. Siccome le spiegazioni ch'io presento sono fondate sopra un' ipotesi differente, così mi sembra conveniente di esporre la sua opinione nei suoi propri termini.

„ Quelle proporzioni sempre invariabili, dice egli, quegli attributi costanti che caratterizzano i veri composti dell' arte, o quelli della natura, in una parola, quel *pondus naturæ*, così ben veduto da Staahl, tutto ciò, dico, non è in maggior potere del chimico di quello lo sia la legge d' elezione che presiede a tutte le combinazioni (1) „

Proust applica adunque agli ossidi un principio ch' esso riguarda come generale. Egli ammette l' affinità delle sostanze come elettiva, e riguarda le proporzioni che formano ciascuna combinazione, come fissate in forza d' una legge invariabile. Non ritornerò sulle discussioni nelle quali sono entrato relativamente alle altre combinazioni; ma bisogna dimostrare che le conse-

(1) Ann. de Chim. tom. XXXII, p. 31.

guenze che ho tratte dall'azion chimica delle altre sostanze, possono ricevere dalle proprietà degli ossidi, una nuova conferma ed acquistare con ciò una maggior generalità.

Debbo adunque far vedere che le proporzioni dell'ossigeno negli ossidi dipendono dalle stesse condizioni di quelle ch' entrano nelle altre combinazioni; che tali proporzioni possono variare progressivamente dal termine in cui la combinazione è possibile, fino a quello in cui essa è giunta all' ultimo grado, e che quando questo effetto non ha luogo, ciò indica che le condizioni che ho indicate diventano un ostacolo a tale azion progressiva. Comincierò dal presentare le prove della mia opinione, le quali verranno poscia sviluppate nei capitoli seguenti.

374. Se i metalli che si ossidano volatilizzandosi prendono tutto ad un tratto delle proporzioni d' ossigeno che si possono riguardare come costanti, e se le proporzioni determinate di ossigeno ch' essi ricevono, sembrano favorevoli all' opinione contro cui mi dichiaro, non è lo stesso di quelli ch' entrano in fusione tranquilla, come lo stagno ed il piombo. La loro ossidazione fa de' progressi dal grado più debole fino ad un dato termine, il quale però non è sempre l' ultimo dell' ossidazione che essi possono ricevere in alcune altre circostanze, e si veggono succedersi i colori e le altre proprietà che ac-

compagnano ciascun grado d'ossidazione; così il piombo forma un ossido che comincia dall'esser grigio, poi passa a differenti gradazioni di giallo, e finisce col divenir rosso in forza d'una circostanza che esamineremo. Il ferro passa egualmente per differenti gradazioni di colori, e prende delle proprietà differenti, a misura che l'ossidazione fa dei progressi. Si possono osservare degli effetti simili in parecchi metalli.

Se dunque, ad una certa temperatura, parecchi metalli pervengono ad un grado d'ossidazione nel quale le proporzioni dell'ossigeno sembrano esser fisse, ciò non avviene se non perchè le condizioni dell'ossidazione sono in tali casi le stesse, e che per conseguenza tutte le combinazioni che vengono prodotte in forza delle medesime condizioni debbono essere uniformi. Infatti quando l'ossidazione si opera al momento stesso in cui la tensione elastica dei metalli li volatilizza, allora principalmente le condizioni dell'ossidazione si trovano in particolar modo determinate; ma, sia che il metallo si trovi dotato della proprietà di volatilizzarsi, o sia ch'esso si ossidi più inegualmente per via di gradi successivi di calore, è però facile sempre di riconoscere che la combinazione dell'ossigeno può variarvi anche indefinitamente, tosto che la forza di coesione avendo perduto la sua preponderanza, l'ossidazione diventa possibile, fin

no a quel punto estremo in cui cessa di esserlo, a meno che l'affinità reciproca dei due elementi non venga assecondata da qualch' altra affinità che porti più oltre il termine dell' ossidazione.

Se gli ossidi che sono divenuti fissi per la condensazione che si è prodotta vengono esposti a un grado di calor superiore a quello ch'ebbe luogo nella loro ossidazione, abbandonano essi una parte del loro ossigeno e rimangono in un altro stato.

Così l' ossido d' antimonio che si ottiene colla sublimazione, contiene, secondo Thenard (1), 20 d' ossigeno sopra 100. Detto ossido esposto ad un calor graduato, gli ha fatto acquistare quattro altri gradi d' ossidazione che contenevano da 16 fino a 20 parti d' ossigeno. Quantunque non si possa riguardare come rigorosa la precisione di quelli fra questi risultati che non differiscono gli uni dagli altri se non di qualche centesimo, le qualità però che tali ossidi presentano non lasciano dubbio alcuno ch' essi realmente non avessero delle differenti proporzioni d' ossigeno. Lo stesso chimico conclude dalle sperienze interessanti che ha fatte sul cobalto, che esistono almeno quattro specie d' ossido di cobalto, l' ossido turchino cioè, l' ossido oliva, l' ossido pulce e l' ossido nero, ognuno de' quali ha delle proporzioni differenti d' ossigeno.

(1) Ann. de Chim. tom. XXXII.

Clement e Desormes hanno trovato che l' ossido di zinco sublimato, conteneva all' incirca 0, 18 d' ossigeno; ma avendolo esposto ad un forte calore, ha preso un color giallo, ed eglino non hanno valutato l' ossigeno che in tale stato aveva ritenuto se non per 11,64 (1). Aggiungono con ragione ch' è probabile che riscaldando più fortemente l' ossido bianco si farebbe ancora perdere ad esso maggior copia d' ossigeno. Convien però notare che, secondo Vauquelin di cui si conosce l' esattezza, l' ossido del solfato e del nitrato di zinco contiene 0,31 d' ossigeno (2).

Tale disossidazione per via della forza del calore, si osserva specialmente negli ossidi che si formano senza che il metallo si volatilizzi, e che giungono più facilmente a differenti gradi d' ossidazione. Havvi per ciascuno un limite nella temperatura, il qual riesce il più favorevole per la combinazione della maggior quantità d' ossigeno; oltrepassato un tal limite, perdono essi per mezzo del calore una parte più o meno grande d' ossigeno, secondo la temperatura e secondo la forza con cui essi lo ritengono.

Se si espone ad un forte calore l' ossido rosso

(1) Ann. de Chim. tom. XLII.
(2) Ibid, tom. XXVIII.

di piombo, si scaccia una porzione dell'ossigeno e viene così ricondotto allo stato d'ossido giallo; l'ossido di piombo non può adunque giugnere ad acquistare quella proporzione d'ossigeno che gli è necessaria per divenir rosso, qualora si tenga a quel grado stesso di calore che gli è stato necessario, o che almeno ha potuto sopportare, per ricevere la tinta gialla: di modo che disponendosi l'ossido rosso a questo stesso calore, ritorna al color giallo, abbandonando la porzion d'ossigeno che fa la differenza dei due ossidi. Ciò serve a spiegare perchè nella fabbricazione del minio, si finisce col tenere l'ossido qualche tempo esposto ad un calor più moderato di quello ch'ha sofferto fino allora, e per questo s'impedisce la comunicazione con l'aria necessaria al mantenimento del fuoco.

L'ossido di manganese esposto all'azione del fuoco, abbandona una proporzione d'ossigeno tanto maggiore quant'è più elevato il calore, e si può per tal via condurlo quasi allo stato d'ossido bianco; ma il calore dev'essere progressivamente aumentato, talmente che quello che può svolgerne una parte, non basta più per sviluppare quello che gli succede. Se l'ossido nero non fosse che un mescuglio del metallo il più ossidato con quello che lo è meno, come bisogna supporlo nell'opinione che sto discutendo,

e se non vi fossero gradi intermediarj d' ossidazione, la stessa temperatura dovrebbe bastare per far passare tutto l' ossido da uno stato all' altro; ma l' osservazione prova che conformemente alle altre combinazioni l' ossido oppone una resistenza crescente, a misura che la quantità d' ossigeno diminuisce.

L' ossido di ferro si comporta in pari modo; poichè se si espone l' ossido rosso all' azione del fuoco, prende a poco a poco un color purpureo che si carica sempre più e così si approssima all' ossido nero.

Allorchè si opera l' ossidazione del ferro per mezzo d' un altissimo calore, non è, per la stessa ragione, l' ossido rosso quello che si forma, ma un ossido nero. In tale stato si trovano le scaglie che si distaccano dal ferro che viene assogettato alla fucina, le quali hanno servito a molte sperienze di Priestley, sotto il nome di *finery cinder*.

375. Se l' azione di una qualche sostanza asseconda quella del calore, l' ossido abbandona più facilmente il suo ossigeno, almeno fino al punto che conviene alla combinazione che si forma; se al contrario questa sostanza può combinarsi con l' ossido, essa mantiene il grado d' ossidazione con tutta la forza della combinazione che può formare con esso, fino al punto in cui

l' espansione che l' ossigeno tende a prendere, giugne a superar questo effetto.

L' ossido d' oro e quello d' argento, per esempio, possono fondersi con le sostanze vetrificabili che entrano in combinazione con essi; sostengono allora un grado di calore molto superiore a quello che basterebbe per ridurre questi metalli. Da ciò viene che l' ossido d' argento ch' entra in vetrificazione colla terra che discioglie in un crogiuolo d' argilla non può ridursi, secondo l' osservazion di Sage (1), che coll' intervento delle sostanze infiammabili.

Le sostanze che hanno così la proprietà di combinarsi cogli ossidi, facilitano appunto per ciò l' ossidazione dei metalli, come abbiamo veduto per l' oro e l' argento che s' espongono ad un forte calore, sopra un sostegno che può entrare in vetrificazione col loro ossido (369). Egli è in cotal guisa che la copella formata di fosfato di calce favorisce la formazione degli ossidi coi quali può entrare in combinazione, e non, come si pensa, perchè essa possa ammettere ne' suoi interstizj gli ossidi liquefatti.

Si trova in questa proprietà dell' affinità risultante la ragione degli effetti differenti che gli acidi e gli alcali producono sopra gli ossidi e sopra metalli. In generale, gli acidi hanno una

(1) Mém. de l'Acad. des Sciences, 1786.

maggiore azione sui metalli poco ossidati che sopra quelli che lo sono molto; perciò favoriscono essi lo svolgimento dell' ossigeno fino al termine dell' ossidazione che conviene alla loro combinazione: l'acido solforico scaccia la parte dell'ossigeno che forma la differenza fra l'ossido nero e l'ossido bianco di manganese; ad un calore molto inferiore a quel grado che sarebbe necessario per produrre lo svolgimento, se non s' impiegasse che il solo calore.

Gli alcali, al contrario, che sembrano avere una maggiore disposizione ad unirsi coi metalli ossidatissimi, ritardano lo svolgimento dell' ossigeno per mezzo del calore. Ho fuso della potassa con l' ossido nero di manganese, che forma quella combinazione descritta da Scheele, ed osservabile per le variazioni di colore che prova la sua dissoluzione: fu necessario un calore che avrebbe bastato per scacciare una parte dell' ossigeno dall' ossido solo, e non se n' è punto sprigionato; l' ossido rosso di piombo ha potuto egualmente fondersi coll' alcali, senza che si sia sprigionato dal gas ossigeno.

376. Una sostanza può ancora cangiar lo stato dell' ossido per mezzo dell' azione ch' essa esercita sull' ossigeno solo. Perciò l' ossido rosso di mercurio, triturato con del mercurio, divide il suo ossigeno con una quantità indefinita di questo, e forma un ossido che varia secondo le

proporzioni e prende differenti gradazioni di giallo bigio. Col riscaldare parti eguali di limatura di ferro e di ossido rosso di ferro, Vauquelin ha ottenuto, senza che si svolgesse alcun gas, solamente un risultato d' ossido nero che non aveva più che 0, 25 di ossigeno (1) mentre che l' ossido rosso ne conteneva prima 0,40, sino a 0,49; ma non si può dubitare che variandosi le proporzioni, non si ottengan con tal mezzo degl' ossidi nei quali l' ossigeno potrebbe trovarsi in proporzioni differentissime da quelle dell' ossido nero. Una sperienza di Chenevix prova che si può con un mezzo simile abbassare un ossido molto al dissotto del termine dell' ossidazione che si riguarda come il *minimum*. Egli ha prodotto un ossido di rame che non conteneva che 11 ½ per cento d' ossigeno, fondendo lo stesso rame con un ossido che ne conteneva 20 (2). Quest' ossido ha un colore che si approssima a quello del rame e lo conserva facendolo entrare con precauzione negli smalti a cui dà una tinta ch'è ricercata, ma ch'è difficile da ottenersi.

Quell' azione che alcune sostanze esercitano sull' ossigeno, forma ancora delle combinazioni che si separano, e con ciò si fan ritornare i metalli a differenti gradi d' ossidazione, sino alla

(1) Syst. des conn. chim. t. VI. p. 161.
(2) Trans. philos. 1802.

completa riduzione, e per mezzo d' un calor meno considerabile di quello che avrebbe per se stesso prodotto quest' effetto. Ho ricondotto l' ossido bianco di zinco allo stato d' ossido giallo facendo passare sopra di esso una corrente di gas idrogeno in un tubo incandescente, ma ad un calor molto inferiore a quello che sarebbe stato necessario per dare questo risultato senza idrogeno: da ciò dipendono gli effetti della decomposizione dell' ammoniaca per mezzo degli ossidi. Thenard ha osservato che l' antimonio precipitato dalle sue dissoluzioni per mezzo del ferro e dello zinco, aveva un color nero, e non riteneva che 0,02 d' ossigeno.

377. Ciò che conferma che il calorico non è favorevole all' ossidazione se non come forza opposta alla coesione (210), e che esso anzi diventa un ostacolo ad una ossidazione più avvanzata, si è che si è giunto all' ultimo termine d' ossidazione che si ottiene per via del grado il più conveniente di temperatura, manca ancora molto, per parecchi metalli, perchè giungano a quel grado a cui si può pervenire, facendo agire l' ossigeno condensato e debolmente ritenuto in un' altra combinazione. Così si può far prendere ancora dell' ossigeno all' ossido rosso di piombo, per mezzo dell' acido muriatico ossigenato, e dell' acido nitrico ancora come Scheele lo aveva già osservato, e come Proust lo ha fatto vedere più

particolarmente. Quest' ossido prende con ciò un color bruno, ed abbandona facilmente per mezzo del calore l' eccesso dell' ossigeno che aveva ricevuto. Chenevix sembra aver prodotto una surossidazione simile, anche nell' ossido di mercurio. Thenard ha osservato che l' antimonio, che non giugne coll' azione del fuoco che a 0,20, d' ossigeno, poteva riceverne fino a 0,32 con de' mezzi simili. L' ossido d' arsenico passa in forza delle medesime circostanze allo stato d' acido, combinandosi con una nuova quantità d' ossigeno.

Gli effetti che ho attribuiti alla maggiore condensazione ch' è prodotta dall' azion reciproca dell' ossigeno e di un metallo, nelle proporzioni determinate, dispariscono rispetto all' azion del calore che li distrugge colla dilatazione come si osserva nella decomposizione del nitrato di potassa, ed in tutte le circostanze simili (185). Allora l' ultima porzione d' ossigeno che aumentava la condensazione, cede all' azion espansiva, e l' ossigeno non è più ritenuto che in ragione della quantità del metallo che agisce sopra di esso; di modo che la forza del calore necessario deve accrescersi tanto più quanto più la quantità dell' ossigeno diminuisce: se non si osserva quest' effetto nella riduzione del mercurio egli è perchè questo metallo è volatilissimo, e che l'espansione che acquista diminuisce l'azione ch' esso esercita sull' ossigeno.

Si è creduto che i metalli che sono ossidatissimi, fossero molto più difficili a ridursi di quelli che lo sono meno. Ciò sembra vero rispetto all' ossido nero di mercurio, nel quale l' ossigeno è meno condensato che nell' ossido rosso. Si può congetturare che l' ossido d' antimonio nel quale Thenard non ha trovato che 0,02 d' ossigeno sia nello stesso caso; ma negli altri ossidi non si osserva differenza sensibile: il che dev' essere, poichè per mezzo del calore si può scacciare una parte dell' ossigeno, e far disparire con ciò le differenze di condensazione che dipendono dalle sue proporzioni. Ho comparato la riduzione dell' ossido di stagno fortemente ossidato per mezzo dell' acido nitrico, con quella d' uno stagno che non era che al primo grado d' ossidazione, e non ho trovato differenza nel grado di calore ch' è stato necessario per l' una e per l' altra riduzione.

Thenard dice, è vero, che l' ossido d' antimonio precipitato per mezzo degli acidi dalla dissoluzione alcalina dell' antimonio ossidato per via del nitro, esige per la sua riduzione un maggior fuoco che gli altri: ma si può congetturare che debba questa differenza ad una picciola porzione d' alcali che avrà ritenuto; poichè ho fatto vedere (1) che l' antimonio, ossidato

(1) Mém. de l'Acad. des Sciences, 1788.

per mezzo del nitro, era una combinazione di ossido colla potassa, e Thenard ha determinato le proporzioni di questa combinazione.

378. Per una simile ragione, l' ossidazione dee percorrere i suoi differenti gradi molto più facilmente quando la forza di coesione si trova distrutta, e questo è ciò che si osserva nei metalli che hanno acquistato la liquidità per mezzo della loro combinazione col mercurio, e specialmente per mezzo di quella ch' essi formano con gli acidi. Se essi si trovano nelle loro dissoluzioni al più basso grado d'ossidazione, possono, rimanendo esposti all' aria, passare insensibilmente ad un grado molto più elevato; ma questa osservazione non dee applicarsi che ai metalli che esercitano un' azione energica sull' ossigeno; negli altri, l' effetto può essere ristretto per via dell' affinità risultante dell' acido.

Parimenti gli ossidi precipitati dalle dissoluzioni metalliche nelle quali si trovavano avere una debole ossidazione, assorbono, nello stato d' incoerenza in cui si trovano, e malgrado la saturazione ch' essi hanno già acquistata, delle quantità successive d' ossigeno, e pervengono ad un grado d' ossidazione maggiore di quello che si può loro far acquistare per mezzo del solo calore passando per differenti gradazioni; ma bisogna notare che i colori dei precipitati metallici non dipendono solamente dal grado d' ossidazione.

379. L' ossigeno conserva una quantità più o meno grande di calorico nella sua combinazione coi metalli, come pure in quelle che forma colle altre sostanze: da ciò dipende una parte delle proprietà che distinguono gli ossidi nei loro rapporti colle sostanze combustibili. Quelli d' oro, d' argento e di mercurio, ne ritengono molto; donde viene che la loro combinazione con l' ammoniaca detona, o per via d' una debole elevazion di temperatura od anche colla compressione (*Note* XIX, XX); l' ossido di rame che può anch' esso decompor l' ammoniaca per mezzo dell' elevazione di temperatura, non produce però detonazione; ciò fa vedere che l' ossigeno vi è molto più sprovveduto di calorico. L' ossido di argento fa una detonazione più viva dell' ossido d' oro o di mercurio, di modo che l' ossigeno sembra conservare più calorico nel primo che negli ultimi.

380. L' affinità dei metalli per l' ossigeno non può essere sottomesso ad una misura esatta, perchè i gradi di saturazione a cui pervengono le loro proprietà e quelle dell' ossigeno non possono essere comparate, e perchè i limiti dell' ossidazione non dipendono soltanto dall' affinità dei metalli per l' ossigeno, ma dalla loro forza di coesione ancora, ed anche da quella degli ossidi ch' essi formano. Tuttavia si possono distinguere i metalli in quelli che possono abbandonare l' os-

sigeno per la sola azione del calore, in quelli a cui l'idrogeno può levarglielo, in quelli che hanno bisogno di mezzi più efficaci per poterlo da essi sprigionare, ed in quelli in fine che non provano che una riduzione imperfetta o dubbiosa. I metalli della prima classe sono l'oro, l'argento, il platino ed il mercurio. Sembra che il piombo abbia la stessa proprietà; poichè quando s'espone un ossido di piombo ad un gran fuoco in un crogiuolo se ne sublimano dei globuli nello stato metallico, e se il resto non si sublima, ciò probabilmente dipende dalla grande azione che questo ossido esercita sulla terra del crogiuolo; di modo che si vetrifica esso con questa terra, e con ciò è mantenuto nello stato d'ossido.

Il rame si trova nella seconda classe, perchè il suo ossido si riduce in metallo per via dell'azione dell'idrogeno dell'ammoniaca, od allorchè si fa passare sopra esso del gas idrogeno ad una alta temperatura. Non è sorprendente, dopo quanto esposi di sopra, relativamente al piombo, che l'ossido di piombo possa esser ridotto ad una temperatura elevata per mezzo del gas idrogeno, come ha fatto vedere Priestley, e più particolarmente Guyton, il quale ha provato che per tal via si formava una quantità d'acqua corrispondente a quella dell'ossigeno che si separa dal metallo ed a quella dell'idrogeno che viene assorbito. L'acido arsenico cede pure l'ossigeno

all' idrogeno, e riprende per ciò lo stato metallico, secondo l' osservazione di Pelletier: il bismuto sarebbe probabilmente nello stesso caso.

Gli ossidi non possono esser ridotti intieramente per mezzo dell' idrogeno; debbono essi aver tutti la proprietà di decompor l'acqua. Quando l' idrogeno ha prodotto tutto il suo effetto di riduzione sopra tali ossidi nella stessa temperatura, ciò che loro rimane d'azione sull' ossigeno non combinato, dev' essere una forza eguale; ma le quantità di ossigeno che ciascun metallo può ritenere in tale stato, sono differenti.

Alcuni metalli possono esser ridotti facilmente per mezzo del carbone, e degli altri resistono talmente che non si possono ottenere che delle riduzioni dubbiose. Con tutto ciò non bisogna giudicare dell' affinità d' un metallo per l' ossigeno, dalla sola difficoltà della sua riduzione. La fusibilità del metallo, la condensazione dell' ossido, influiscono sulla riduzione: di modo che appunto perchè un metallo è d' una fusione difficile, difficile pure riesce la sua riduzione.

Quelli tra i metalli che hanno una maggior affinità per l' ossigeno, possono toglierlo a quelli che ne hanno meno; così il ferro può ridurre l' ossido di mercurio, e lo stagno produce lo stesso effetto sull' ossido di rame, proprietà sulla quale è fondata la depurazion del bronzo che si ottiene introducendo nel bagno metallico dell'

ossido di rame che cede l' ossigeno allo stagno: ma l' azion degli ossidi fra essi e dei matalli, è cagione che questa disossidazione non abbia luogo che in un picciolo numero di casi.

La riduzione dei metalli per mezzo del carbone presenta de' fenonemi differenti, secondo la forza con la quale l' ossigeno è ritenuto dal metallo. Qnanto più fortemente l' ossigeno è combinato, tanto più la temperatura necessaria per indebolire quest' unione dev' essere elevata; di modo che la riduzione del platino non si può ottenere che alla più alta temperatura, e si può appena operare quella del tungisteno e del moliddeno. Gli effetti variano ancora relativamente ai gas che si svolgono, secondo la temperatura e secondo la fissezza dell' ossigeno. Se il metallo lo abbandona facilmente, il carbone dà dal suo canto una proporzione di carbonio e d' idrogeno che possono formare immediatamente dell' acido carbonico e dell' acqua che si mette in dissoluzione in quest' acido; ma se la temperatura è elevatissima, il carbone da un lato tende a dare più maggior copia d' idrogeno, e dall' altro il metallo non cede che troppo poco ossigeno per completare le due combinazioni che potrebbero formarsi, l' acqua cioè e l' acido carbonico (287). Allora si produce quella combinazione ternaria ch' io ho chiamata gas idrogeno ossi-carburato. Da ciò viene che, secondo

l' opinione di Cruicshank, quanto più i metalli esigono di calore nelle riduzioni, tanto più si produce di questo gas; ma quelli che sono riducibilissimi danno più facilmente le prime porzioni del loro ossigeno che le ultime, di modo che, come ha osservato Priestley e Voodhouse, si trae al principio della riduzione di questi metalli per via del carbone, molto acido carbonico, e poco gas ossi-carburato. La proporzion di questo va progressivamente aumentando e sulla fine esso è quasi il solo che si ottiene.

381. Gli ossidi hanno più o meno la proprietà di combinarsi cogli alcali: sembra in generale che questa proprietà s' accresca a misura che l' ossidazione è più avanzata, di modo che l' azione degli alcali può impedire lo svolgimento dell' ossigeno che sarebbe prodotto dal calore (375) e può favorire manifestamente il progresso dell' ossidazione con alcuni metalli, particolarmente collo stagno.

Se alcuni ossidi, come, per esempio, l' ossido di ferro, sembrano non esser atti a tale combinazione, si può con ragione congetturare che siffatta differenza non dipenda che dalla forza di coesione che appartiene all' ossido; poichè quando il ferro è ossidatissimo, si vetrifica più facilmente colle terre alcaline, che quando è poco ossidato.

Quelli tra gli ossidi che per le loro disposi-

zioni naturali possono ricevere una gran proporzione d' ossigeno, passano infine allo stato veramente acido, e formano degli acidi particolari.

L' arsenico è quello che possiede ad un alto grado tale proprietà: 100, parti di questo metallo si combinano da prima, secondo il computo di Proust (1), con 33 parti d' ossigeno. In tale stato ha esso delle proprietà analoghe a quelle dei metalli ossidatissimi: si discoglie con bastante facilità negli alcali e pochissimo negli acidi, ed ha acquistato una fissezza maggiore di quella che gl'è naturale; ma esso si trova sui limiti della proporzione d' ossigeno che può ricevere col soccorso del calore. Con tutto ciò esso ne prende una maggior proporzione allorchè si tratta con delle sostanze che contengono l'ossigeno condensato e che lo ritengono debolmente, come sono l' acido nitrico od i nitrati. Diventando acido per questa nuova proporzione d' ossigeno, acquista maggiore fissezza, di modo che le proporzioni di cui è composto producono una condensazion reciproca maggiore che nell' ossido. Se si distrugge l' effetto di questa condensazione per mezzo del calore, la porzione d' ossigeno che lo rendeva fisso, si svolge in gas, ritorna allo stato d' ossido, e la volatilità

(1) Journ. de Phys. tom. LI.

che acquista lo fa scappare dall'azion del calore che tende a svolgere il resto del suo ossigeno.

Quest' acido fisso passa facilmente allo stato solido, e si potrebbe anco farlo cristallizzare. A questa disposizione alla solidità deve esso la proprietà che ha di formare dei sali aciduli colle basi alcaline che ne hanno meno, come si scorge nel sale scoperto da Macquer, non men che la proprietà di produrre dei sali insolubili colle basi alcaline terrose (200).

L' ossido d' arsenico, passando allo stato acido, acquista 20 parti ponderali d' ossigeno le quali si uniscono alle 33 parti che aveva in prima; talmentechè 100 parti di metallo producono 153 parti d' acido. E' questa all' incirca la quantità d'ossigeno che prende il ferro, quando passa allo stato della maggiore ossidazione; ma una stessa quantità d' ossigeno produce con questi due metalli un effetto differente, che dipende dall' affinità che l' uno e l' altro hanno per l' ossigeno. Il ferro ossidatissimo non ha sensibilmente delle proprietà acide, e l' acido arsenico ne ha di energichissime. Il ferro, per l' azione maggiore che esercita, satura le proprietà dell' ossigeno col quale può combinarsi, e le rende latenti per la maggior parte. L arsenico produce lo stesso effetto sulle 33 parti colle quali si combina da prima; ma conserva molto delle sue proprietà naturali nelle 20 parti che sono aggiunte.

L' ossido d' arsenico può esser comparato al

solfo ed al fosforo ossigenato, ed anche meglio al gas nitroso che, non avendo alcuna proprietà acida, acquista l' acidità per mezzo dell' ossigeno che si combina con esso.

Fourcroy ha distinto l' ossido d' arsenico colla denominazione d' acido arsenioso, comparandolo all' acido solforoso ed all' acido fosforoso, nel loro rapporto coll' acido solforico e col fosforico. Ma l' ossido d' arsenico non esercita sugli alcali un' azione maggiore di quella degli altri ossidi, ed anche in ciò parecchi hanno una superiorità sopra di esso. Gli acidi, a dir vero, si combinano debolmente con esso; ma rispetto a ciò è nel caso dei metalli ossidatissimi, e l' acido muriatico agisce egualmente sopra di esso più che gli altri. Mi sembra adunque che conservi maggiore analogia cogli altri ossidi che cogli acidi solforoso e fosforoso, e che s' indichino molto meglio le sue proprietà, classificandolo piuttosto tra gli ossidi che tra gli acidi, senza parlare dell' inconvenienza di fare delle innovazioni inutili in una nomenclatura di cui Fourcroy è stato un così utile cooperatore. Si può tuttavia conservare la sua analogia coll' acido solforoso, allorchè si combina cogli alcali; perchè allora fa le funzioni d' un acido.

L' acido tungistico ha un' acidità poco sensibile, e sembra differir poco dagli ossidi propriamente detti che possono abbandonare una parte del loro ossigeno.

L' acido molidico ha un' acidità più sensibile, ma non ritiene che debolmente la parte d' ossigeno a cui deve le proprietà acide; di modo che riprende facilmente lo stato d' ossido per mezzo dell' azione delle sostanze infiammabili, e allora passa dal color bianco al color turchino.

L' acido cromico, la cui scoperta importante è dovuta a Vauquelin, sembra avere egualmente delle proprietà decisamente acide, per quanto permettono di concludere le sperienze che si sono potute fare sulle picciole quantità che si sono ottenute.

L' acido cromico è osservabile pel color rosso che ha in tale stato e che comunica al piombo rosso di Siberia ed al rubino spinello. Nello stato di ossido ha esso degli altri colori che sembrano variare secondo lo stato d'ossidazione: egli è perciò che dà il color verde allo smeraldo.

382. Dalle osservazioni precedenti sembra risultare, 1.° che i metalli, come pure le altre sostanze che formano delle combinazioni, prendano una proporzione d' ossigeno che non è solamente in rapporto colla loro affinità, ma con tutte le condizioni che sono favorevoli o contrarie alla loro azione sull' ossigeno.

2.° Che quella tra le condizioni che ha maggior influenza suï differenti gradi d' ossidazione d' uno stesso metallo sia la temperatura: havvi però un certo termine di temperatura ch'è il più

conveniente per l' effetto che produce sulla forza di coesione del metallo, senza troppo accrescere l' elasticità dell' ossigeno; di maniera che un grado inferiore lascia troppo dominare la resistenza della coesione, e un grado più elevato da troppa energia all' elasticità, e svolge una parte dell' ossigeno che aveva potuto combinarsi ad una temperatura inferiore.

3.° Che la volatilità d' un metallo che si ossida gli dà un grado fisso d' ossidazione.

4.° Che nei suoi effetti favorevoli all' ossidazione, il calore non agisce che come forza opposta alla coesione, poichè quando si toglie quest' ostacolo con degli altri mezzi l' ossidazione ha luogo senza l' elevazione di temperatura.

5.° Che quando il calore cessa di produrre l' ossidazione a cagione della sua intensità si possono ottenere degli altri gradi d' ossidazione per mezzo dell' ossigeno condensato e delle circostanze che favoriscono la sua combinazione.

6.° Che gli ossidi mostrano nella loro azione reciproca cogli altri corpi tutti gli effetti dell' affinità risultante.

7.° Che in questi effetti si scoprono le proprietà dell' ossigeno, quanto più è avanzata l' ossidazione, e che infine quando le qualità dell' ossido gli permettono di combinarsi con una proporzione d' ossigeno, superiore a quella che gli dà le proprietà comuni agli ossidi, allora acquista quelle che caratterizzano gli acidi.

CAPITOLO III.

Delle dissoluzioni e dei precipitati metallici.

383. I metalli non si disciolgono negli acidi se non quando sono nello stato d'ossido, come ha scoperto Lavoisier. Queste dissoluzioni danno luogo ad un gran numero di combinazioni, secondo le circostanze in cui esse si formano, secondo le proporzioni ch'entrano nella loro composizione, e secondo il grado d'ossidazione. I sali insolubili ed i precipitati che provengono da queste dissoluzioni, offrono pure molte varietà. Gli ossidi hanno ancora la proprietà di formare delle combinazioni colle basi alcaline, di produrre delle combinazioni triplici con esse basi e con essi acidi, ed anche di combinarsi insieme. Io mi limiterò quì a indicare i rapporti che si possono trovare tra le sostanze metalliche e le altre sostanze nella loro azione reciproca cogli acidi e cogli alcali, e le cause generali delle proprietà diverse che offrono le dissoluzioni ed i precipitati metallici. Io non mi fermerò che sopra alcuni obbietti sui quali i chimici non sono ancora d'accordo, e di cui ho cominciata la discussione nel precedente capitolo.

Un metallo si ossida combinandosi con un aci-

do o per mezzo dell' ossigeno che toglie all' aria atmosferica, o per mezzo della decomposizione dell' acqua, oppure prendendo l' ossigeno condensato ad una parte dell' acido stesso.

Questi tre mezzi d' ossidarsi appartengono ai metalli che hanno una forte affinità per l' ossigeno; ma il primo è il solo che possa produrre l' ossidazione di un metallo che non ha che una debole azione sull' ossigeno, allorchè si trova a contatto d' un acido, di cui, nello stesso tempo, l' azione ha poca energia: così il rame ed il piombo, posti nell' acido acetico senza il contatto dell' aria, non formano dissoluzione alcuna; ma se il miscuglio viene esposto all' aria, si fa un assorbimento d' ossigeno e la dissoluzione ha luogo.

Se l' azion dell' acido è più potente, e se viene assecondata dall'azione del calore, lo stesso metallo che non poteva disciolgersi che per l' intervento dell' ossigeno dell' atmosfera, acquista, pel concorso dell' acido più energico, la proprietà di decomporre l' acqua, quantunque per se stesso non l' abbia, e che al contrario il suo ossido possa essere ridotto dal gas idrogeno. Questo è ciò che si osserva nel rame, che può discogliersi nell' acido muriatico, dando del gas idrogeno. L' arsenico che da se stesso non può decomporre l' acqua, offre la stessa proprietà.

I metalli la cui azione sull' ossigeno è debolissima, non possono ossidarsi così. Bisogna che trovino l' ossigeno in un acido che possa cederlo più facilmente che l'acqua. Una parte dell'acido solforico passa per ciò allo stato d' acido solforoso, mentre un' altra parte discioglie l' ossido che si è formato senza provare decomposizione. Una parte dell' acido nitrico si riduce egualmente in gas nitroso, o in ossido gasoso d' azoto, secondo l' energia dell'affinità del metallo per l'ossigeno. Infine, nelle dissoluzioni dell' oro e del platino, che non possono farsi che per mezzo dell'acido nitro-muriatico, perchè hanno una troppo debole azione sia sull'ossigeno, sia sugli acidi concorre colla proprietà che ha l'acido nitrico di ceder facilmente dell' ossigeno condensato, l' azion dell' ossido muriatico, ch' è molto maggiore di quella del primo.

In tali dissoluzioni, gli effetti non dipendono soltanto dall' affinità, sia per l' ossigeno, sia pel metallo, ma dipendono ancora dalla forza di coesione che forma una resistenza.

384. Un metallo ossidato che si discioglie in un acido, fa disparire le proprietà di quest' acido esattamente come un alcali, e satura delle quantità corrispondenti dei differenti acidi, come ho notato per le basi alcaline.

Ho verificato tale proprietà dopo le mie ri-

cerche sull' affinità, mescolando insieme differenti dissoluzioni metalliche ch' erano allo stato neutro o all' incirca scegliendo quelle nelle quali il miscuglio doveva produrre una combinazione che si precipitava, o nel quale i due metalli dovevano precipitarsi, e facendo de' miscugli simili di dissoluzioni metalliche colle soluzioni di sali neutri che dovevano produrre un precipitato per mezzo del loro acido. In queste sperienze non ho trovato se non il nitrato d' argento ed il muriato ossigenato di mercurio, il cui miscuglio m' abbia prodotto un cangiamento nello stato di neutralità, la parte liquida è divenuta acida.

Si può dunque riguardare come generale il principio da me stabilito, tranne un picciolo numero di eccezioni, e si può su questo fondamento, comparare la capacità di saturazione delle sostanze metalliche con quella delle basi alcaline (47): così, secondo il calcolo di Proust 100 parti d' ossido d' argento prendono all' incirca 29 parti d' acido muriatico per formare il muriato d' argento; ma 100 parti d' ammoniaca saturano 200 parti dello stesso acido. Le capacità di saturazione di queste due basi debbono adunque essere nel rapporto di 29 a 200. Il muriato d' argento dev' essere riguardato come se fosse nello stesso stato del muriato d' ammoniaca, quando questo è di già esattamente neutro; poi-

chè se esso si forma col miscuglio del nitrato d' argento ch' è neutro, col muriato di soda, per esempio, il liquido che sta a galla fa vedere che lo stato neutro non venne alterato per lo scambio di base; la capacità di saturazione però varia secondo lo stato d'ossidazione, e conviene per questa comparazione impiegare delle dissoluzioni che possono produrre lo stato neutro o all' incirca.

Tutti i metalli non possono giugnere a produrre una dissoluzione neutra: ce ne sono alcuni peraltro che esigono necessariamente un eccesso d' acido senza cui il loro ossido si separa formando un sale insolubile, e seco non ritiene che una porzione più o meno grande di acido, secondo l' effetto della sua forza di coesione ad un certo grado d' ossidazione, e l' effetto non meno dell' azion dell' acqua sull' acido che varia secondo la sua quantità, secondo la temperatura, e secondo l' energia dell' acido.

385. Fino all' epoca di Rouelle, non si ebbero che delle idee confuse sui caratteri dei sali e sulle lore differenze. Questo celebre chimico sparse molta luce su questo soggetto che abbraccia una gran parte della chimica, e la interessa in tutte le sue considerazioni. Egli ha distinto i sali che possono separarsi, in sali solubili e con eccesso d' acido, ed in sali insolubili e con il meno possibile d'acido, che egli ha riguardati come neutri. Nondimeno ha formato un' altra classe di

sali perfettamente neutri, e d' una solubilità media (1).

Ha fatto inoltre vedere che i precipitati che si ottengono per mezzo degli alcali, contenevano una porzione d' acido e che perciò erano analoghi ai sali col meno d'acido; ma che conservano ancora una porzione della sostanza che ha servito a precipitarli, il che però non ha sempre luogo.

In fine egli ha distinto dai precipitati precedenti, quelli che si ottengono da una dissoluzione metallica per mezzo d' un acido, ed ha fatto vedere che questi precipitati erano sali col meno di acido.

Forse non v' è stata ricerca alcuna che abbia sparso maggior luce sopra una moltitudine di combinazioni che la mancanza di metodo lasciava confuse, e che abbia assegnato dei rapporti più esatti tra tutte quelle che la chimica doveva produrre. Con tutto ciò molti chimici hanno trascurato le osservazioni di Rouelle, particolarmente allorchè hanno voluto classificare le affinità elettive, altri, al contrario, hanno loro supposto una troppo grande precisione.

386. Al punto in cui Rouelle s' era fermato, conveniva esaminare, se le proporzioni che formano i sali con eccesso d' acido erano costanti, di modo che non vi potesse essere che due combinazioni, quelle cioè con eccesso d' acido

(1) Mém. de l'Acad. 1754.

e quelle col meno d'acido; se non potevano esistere delle combinazioni a proporzioni intermediarie, e se queste proporzioni dipendevano da alcune circostanze che possono modificare l'azione reciproca dell'ossido metallico e dell'acido, ma che non debbono essere riguardate che come un ostacolo che può venir superato in altre circostanze. Bisogna notare che Rouelle ha avuto la circospezione di non assegnare le cause delle separazioni che ha osservate, e ch'erano allora inviluppate di troppa oscurità che solo i lavori ulteriori dovevano dissipare.

Molti chimici riguardano adunque come un principio che non dev' essere più sottomesso ad alcun esame, che le combinazioni si formano con delle proporzioni determinate, e se si riconoscono delle proporzioni che se ne allontanano come in molti casi si dee fare, allora non si suppone che un miscuglio di combinazioni, di cui l'una è con un eccesso limitato, e l'altra colla più picciola quantità possibile d'acido. Se si trova una soprabbondanza d'acido essa non sarà in combinazione.

Ho combattuto quest' opinione nelle mie ricerche sulle leggi dell' affinità ed ho cercato di far vedere che un acido può trovarsi combinato con un ossido, in differenti proporzioni che si stabiliscono, secondo le circostanze che possono

aumentare o moderare l'azion reciproca delle due sostanze, e secondo le proprietà delle combinazioni che si formano. Ho applicato le mie osservazioni e alla combinazion degli ossidi cogli acidi, e all'ossidazion dei metalli. Lo stato di queste due specie di combinazioni dipendono dalle stesse cause.

387. Se si rimonta alle osservazioni di Rouelle, da cui è derivata l'opinione che discuto, chiaro si vede che quando si distilla, ad un fuoco sufficiente, del mercurio e dell'acido solforico, rimane una massa bianca e secca, che ha sofferto un fuoco superiore a quello che farebbe distillar l'acido libero, e che collocata in un luogo umido cade in deliquescenza, e diventa liquida e trasparente, senza che si faccia alcuna separazione; se al contrario si aggiugne molta acqua calda alla massa bianca, o al liquido trasparente che si è ottenuto, si forma un deposito giallo ch'è il sale col meno di acido: il liquido evaporato dopo questa separazione, dà dei cristalli che sono un sale con eccesso d'acido.

Noi abbiamo già tre combinazioni, quella ch'è divenuta liquida colla deliquescenza e che contiene tutto il mercurio e tutto l'acido, quella che si fa cristallizzare con eccesso d'acido, e quella che ha il meno d'acido. Se si lava l'ultima, si continua a separarne un sale che ha relativamente maggior quantità d'acido; di modo che quello

che rimane contiene progressivamente un eccesso d' ossido, donde risulta del pari che, nella prima separazione, il precipitato riceve tanto meno acido, quant' è maggiore la quantità d' acqua che si mette in azione, finattantochè il sale insolubile sia giunto al punto di resistere completamente all' azion dell' acqua.

Ma si dirà che il liquido ch' è formato colla deliquescenza contiene i due sali, e che la loro azione reciproca rende solubile quello che non lo è naturalmente. Converrà adunque ammettere che il sale con meno acido che si separa a principio è ancora un composto di due sali, e che non può accadere se non ad un punto indeterminato ch' esso si trovi alla fine liberato da quello ch' è con eccesso d' acido.

Si supporrà adunque che tanto il sale solubile quanto quello ch' è insolubile esercitino un' azione reciproca e tale che il primo possa vincere intieramente l' insolubilità dell' ultimo, ma una forza capace di questo effetto non è essa perfettamente eguale a quella che produce le combinazioni? Quale distinzione immaginaria vorrebbesi mai stabilire per non concludere dall' osservazione, che l' acido solforico divide l' azione sua tra l' ossido e l' acqua, e che queste sostanze agiscono in ragione della loro quantità, di maniera che quando l' acqua viene a predominare, essa separa una porzione dell' acido solforico, che più non ritiene

che una certa quantità di ossido mentre il resto che rimane è insolubile ritiene un' altra porzione dell' acido, aggiugnendosi che tali divisioni si fanno secondo lo stato delle forze opposte? E' d' uopo notare che nell' opinion contraria i chimici sono obbligati ad ammettere l' azion chimica dell' acqua, facendo una distinzione tra l' affinità ch' essa esercita e quella dei due elementi della combinazione.

Io non vedo altra differenza tra l' azione d' un alcali che produce dei precipitati metallici e l' azione dell' acqua, se non quella che dipende dall' energia ch' è maggiore nell' alcali, e che lascia meno acido nel precipitato. Forma però eccezione la quantità variabilissima del precipitante, che può entrare nella composizione del precipitato, in ragione dell' affinità che ha tanto con l' acido quanto con l' ossido metallico. Gli alcali differiscono ancora tra essi secondo la forza della loro alcalanità, secondo la loro concentrazione o secondo le altre circostanze che accompagnano la loro azione.

Si possono applicare le stesse osservazioni alle proprietà che Rouelle ha trovate nel nitrato di bismuto e nel muriato ossigenato di antimonio. Io potrei accumular qui i fatti che provano che in tali prodotti della chimica non men che nelle combinazioni naturali, si riscontra una gran varietà di proporzioni intermediarie tra i sali con

eccesso d' acido ed i sali con eccesso d' ossido. Mi limito ad invitare il leggitore a dover scorrer quelli che esposti sono nella memoria che inserisco in nota (*Nota* XXI), la quale è stata presentata all' istituto da A. B. Berthollet (mio figlio). Non v' aggiugnerò che un esempio tratto dall' analisi degli arseniati di rame. Chenevix, a cui si dee tale analisi, ne descrive sei specie, nelle quali le proporzioni d' ossido e di acido sono differenti. Egli ha formato un arseniato artifiziale nel quale l' acido era in minore quantità di quello che fosse in alcuna di tali specie: non è egli verisimile che ciascuna di tali specie non abbia proporzioni costanti, e che quelle ancora che sono intermediarie possano esistere?

Con tutto ciò abbiamo notato che molte combinazioni si formavano in certe proporzioni pel grado di condensazione che gli elementi provavano in tali proporzioni; che questa causa poteva ancor limitar la combinazione dei due elementi ad una o due proporzioni determinate, come abbiamo osservato nell' ossidazion del mercurio (371).

388. Si dee dire lo stesso dello stato d' ossidazione dei metalli e delle loro proporzioni nelle combinazioni che formano cogli acidi. Un acido può ordinariamente combinarsi con un metallo in una certa latitudine d' ossidazione; ma la satu-

razione varia pei differenti gradi d' ossidazione, rimanendo la stessa quella quantità in cui la proporzione dell' acido dev' essere differente. La coesione che appartiene alle combinazioni determina talvolta una separazione in due combinazioni, di cui una è solubile e l' altra è insolubile: il rapporto di queste due combinazioni varia secondo le circostanze, come abbiamo veduto pel solfato di mercurio; ma possono darsi delle proporzioni fisse, specialmente quando l' azione dell' acido è energica, come quella dell' acido muriatico, di modo che possono esistere delle combinazioni che sono costanti e per la proporzion dell' acido e per il grado d' ossidazione, ed in ciò questa specie di combinazione non ha niente di particolare.

Tale è il caso del muriato di mercurio non solamente per l' ossidazione, ma anche per le proporzioni d' acido colle quali può isolarsi. Mi sembra che non si possa ottenerlo, formando coll' acido muriatico solo una combinazione che si separa per mezzo della sua insolubilità, o che cristallizza, se non in due stati, o in quello cioè di muriato ossigenato di mercurio, o in quello di muriato di mercurio, ossia mercurio dolce. Ho supposto il contrario nelle mie ricerche sull'affinità; ma per delle sperienze posteriori, tranne una di cui parlerò in appresso, non ho ottenuto alcuna differenza sensibile, sotto il rapporto dell' ossidazio-

ne e delle altre proprietà, tra le preparazioni che si fanno subire al muriato insolubile per mezzo di differenti sublimazioni. Quello stesso che i precipitati di mercurio lasciano sublimare col metodo di Bayen, non mi è sembrato differire dal mercurio dolce ordinario; ma questi precipitati danno più o meno sublimato salino, secondo le circostanze della precipitazione, e se s' impiega un eccesso d' alcali, non se ne ottiene quasi nulla: di modo che la proporzione dell' acido che viene eliminata dall' alcali, e la proporzione di quello ch' è ritenuto dall' ossido, possono molto variare.

Questa divisione in due ossidi, che hanno ciascuno un grado determinato d' ossidazione, che si osserva nei muriati di mercurio, al par di quella di due proporzioni fisse d' acido e di ossido che han luogo in alcune combinazioni metalliche, non può essere considerata come un fatto il più generale; il che a me sembra che provato venga dalle osservazioni seguenti, quantunque vi sieno circostanze in cui è difficile di decidere se esista un grado d' ossidazione, o se due stati distinti esistano nello stesso tempo.

389. Gli ossidi cedono facilmente una porzione del loro ossigeno, od anche tutto al metallo stesso che non ne ha la quantità sufficiente per disciogliersi in un acido, e con ciò un ossido può ridursi in parte, perchè un' altra porzione venga più ossidata.

Chenevix ha messo nell'acido fosforico dell'ossido di rame che non aveva che 11 ¼ d'ossigeno, e ne ha ottenuto la dissoluzione; ma perchè questa dissoluzione avesse luogo, una porzione del detto ossido ha dovuto dare tutto il suo ossigeno a quella ch' entrò in dissoluzione mentre l' altra riprese lo stato metallico.

Proust riferisce che il mercurio, lasciato in una dissoluzione di muriato ossigenato di mercurio, si cangia in muriato dolce, e Fourcroy ha fatto un' osservazione simile sul solfato di mercurio ossidatissimo.

La maggiore affinità per l' ossigeno d'un metallo ch' è poco ossidato in una combinazione, gli dà la proprietà di toglierlo ad un altro metallo ch' è egualmente in dissoluzione e che si trova ad un grado d' ossidazione più avanzato: per tal ragione il muriato di stagno poco ossidato s' appropria l' ossigeno del solfato di rame, e riduce questo ad una debole ossidazione, come lo fanno vedere le belle sperienze che Proust ha fatte su quest' oggetto.

Lo stagno, in questo cangiamento d' ossidazione passa esso forse di balzo dallo stato il meno ossidato al più ossidato? Se si lascia la sua dissoluzione esposta all' aria, attrae a poco a poco l' ossigeno, come lo ha fatto vedere Pelletier. E' lo stesso del muriato di rame ed in generale di tutti i metalli che hanno qualche

energia per combinarsi coll' ossigeno. Allorchè sono essi in dissoluzione, ed in uno stato poco ossidato si ossidano a grado a grado finattantochè essi passano allo stato il più ossidato a cui la loro dissoluzione possa pervenire. Allora ordinariamente accade che una porzione diventa insolubile, e si separa, ritenendo una certa quantità d' acido. Non avvi grande apparenza che in quel punto l' ossidazione cammini d' un passo progressivo, e che non vi sia eccezione che per i casi rari in cui la combinazione passando tutto ad un tratto allo stato insolubile, conserva pochissima azione sull' ossigeno come noi abbiamo veduto pei muriati di mercurio?

Proust ha fatto vedere che quando si metteva del ferro in una soluzione di solfato ossidatissimo il quale è sempre con un grand' eccesso d' acido il solfato passava allo stato il meno ossidato. Il ferro può adunque prendere una parte dell' ossigeno da quello ch' è ossidatissimo, per disciogliersi con esso in uno stato uniforme; tuttavia questo fatto non dà un risultato che sia semplice: si sviluppa durante quest' azione del gas idrogeno e si forma un precipitato giallo ch' è dovuto al ferro ossidatissimo il quale ritiene una porzione d' acido. Ma in questo precipitato il cui ossido è già rosso, come lo prova l' azion degli alcali, il ferro è a un grado d' ossidazione più basso di quello del solfato ch' è stato ben calci-

nato; poichè l' acqua può separare tutto l'acido da questo, ciò che essa non può fare col primo.

Ho mescolato una dissoluzione di solfato di ferro il meno ossidato, con una dissoluzione del più ossidato; il miscuglio, ad una temperatura d' inverno, si è conservato più giorni, senza intorbidarsi; ma in estate un simile miscuglio dopo 24 ore all'incirca si è intorbidato, e si è fatto un precipitato giallo. Se viene esposto al calore, s'intorbida tostochè comincia a riscaldarsi, e si forma un deposito. Si fa adunque, almeno ad una certa temperatura, una divisione d' ossigeno, e l'acido non può più tener in dissoluzione tutto il metallo che ha preso un ossidazione media.

Se si fa evaporare il liquido senza comunicazione coll' aria, allorchè il detto deposito si è fatto, si formano dei cristalli di solfato poco ossidato, e rimane in dissoluzione del solfato molto più ossidato, di modo che si fa una nuova divisione dell' ossigeno, allorchè si può stabilire una cristallizzazione.

Anche quando si fa una separazione, il sale che cristalizza, può non essere costante nella sua composizione: nella fabbricazion del solfato di ferro, e specialmente quando sia stato disciolto immediatamente il ferro nell' acido solforico, i primi cristalli che si ottengono, sono quasi senza colore; quelli che succedono nelle cristallizzazioni che seguono, prendono a grado a grado del co-

lore fino al verde carico, ed in fine si ha un liquido incristallizzabile ch'è nello stato di solfato rosso.

Da ciò si vede che si è fatta una divisione di ossigeno nel corso di cristallizzazione, e che il solfato di ferro che cristallizza non ha neppur esso delle proporzioni fisse d'ossigeno come i sali mercuriali; può esser più o meno ossidato, e passa per delle gradazioni insensibili da uno stato all'altro.

Tale varietà, non solamente nelle proporzioni dell'acido e dell'ossido, ma ancora nel grado d'ossidazione, si osserva principalmente nei precipitati che si ottengono, come si vede negli esempj dati nella nota indicata.

Il mercurio stesso non sembra prendere due stati costanti di composizione, se non al momento in cui può separarsi in due combinazioni: quando si discioglie questo metallo, per mezzo dell'acido nitrico, mercè il calore, si svolge molto gas nitroso, e si forma del nitrato il più ossidato; ma quando questo è prodotto, discioglie di nuovo del mercurio senza che vi sia svolgimento di gas nitroso, come aveva già osservato Bergman. Il mercurio disciolto in prima, cede adunque dell'ossigeno a quello ch'entra poscia in dissoluzione senza svolgimento di gas nitroso. Non è probabile, dopo le osservazioni precedenti, che si faccia un passaggio non in-

terrotto dal nitrato il più ossidato al meno ossidato, ma la combinazione dev' essere progressiva, e le due combinazioni estreme non debbono formarsi, allorchè vi si mescola dell' acido muriatico, se non al momento in cui la separazione del sal solubile o del sal insolubile nell' acqua viene operata dall' azione di quest' acido.

390. L' osservazione seguente fa vedere con quale facilità questo trasporto d' ossigeno abbia luogo. Se si mescola con del muriato di soda del nitrato di mercurio d' un ossidazion media, e che non abbia eccesso d' acido, si ottiene un precipitato abbondante di muriato poco ossidato; ma se la dissoluzione di mercurio ha un eccesso d' acido, non si fa che pochissimo precipitato, e quasi tutto il mercurio è ridotto in muriato ossigenato; nello stesso tempo si svolge del gas nitroso, di maniera che il mercurio non prende l' ossigeno che gli manca per formare la combinazione solubile se non al momento in cui l' azione dell' acido muriatico determina questa ossidazione. Questo facile cangiamento di stato dee rendere circospetto il chimico sulle conseguenze che si traggono dalle combinazioni metalliche che si formano per mezzo d' una sostanza che le separa colla precipitazione.

Nella circostanza che ho qui citata, l' acido nitrico contribuisce, col suo eccesso, alla produzione del muriato ossigenato, in luogo del

muriato insolubile che senza ciò sarebbesi da un canto formato, perchè può cedere dell' ossigeno e dall' altro, perchè si forma una divisione d' ossido come chiaramente si vede, quando questo acido agisce sul mercurio dolce ch' è del tutto formato.

Se dunque si tratta del mercurio dolce coll' acido nitrico, questo lo discioglie dando molto gas nitroso. Col mezzo dell' evaporazione, si ottengono dei cristalli di muriato ossigenato di mercurio; il residuo è del nitrato di mercurio che coll' evaporazione e disseccazione dà dell' ossido rosso. Una parte dell' acido nitrico ha dunque preso la sua parte di mercurio, mentre che l' altra ha ceduto dell' ossigeno (1).

Le precedenti considerazioni mi sembrano stabilire che le combinazioni degli ossidi cogli acidi non hanno alcuna proprietà che li distinguono da quelle delle sostanze alcaline, eccetto che la forza variabile della combinazione che dipende dal grado d'ossidazione; che havvi inoltre in queste combinazioni dei termini di saturazione in cui esse si separano per la forza di coesione che appartiene alle proporzioni, comparativamente all' azione che l' acido può esercitare; ma che quasi sempre quest' ostacolo non esige che una addizione di forza più o meno grande nell' acido,

(1) Mém. de l'Acad. 1780.

perchè il sale che si è separato si discioglie di nuovo, e riceve nello stato liquido delle proporzioni molto differenti, nelle quali gli elementi agiscono in ragione della loro affinità e della loro quantità (211).

Siccome l' affinità degli ossidi per gli acidi è in generale molto inferiore a quella delle basi alcaline, così l' acqua può produrvi più facilmente delle separazioni per l' azione ch' essa esercita sull' acido; allora si fa una separazione d' una combinazione liquida e d' una combinazione insolubile: le proporzioni dell' una e dell' altra dipendono dalle forze che sono opposte.

Gli alcali producono una separazione simile, ma con più energia; i precipitati ritengono dunque ordinariamente una porzione d' acido, ma che varia per l' energia dell' alcali e per l' affinità dell' ossido per l' acido.

391. Rispetto all' ossidazione, queste dissoluzioni metalliche presentano poca differenza in confronto degli altri mezzi per cui si può operarla, e che sono stati esaminati nel precedente capitolo. Sembra che in generale i metalli possono disciogliersi da un primo termine d' ossidazione fino a quello in cui cessa d' esser possibile; ma vi sono alcuni metalli che il più delle volte passano nella loro combinazione da un estremo d' ossidazione ad un altro, come abbiamo notato per l' ossidazione semplice. In alcune cir-

costanze è difficile il determinare se un ossido prenda uno stato uniforme d' ossidazione, o se l' ossigeno si divida inegualmente tra le differenti parti.

Se un metallo ha una forte affinità per l' ossigeno, quest' affinità continua ad avere il suo effetto, quando questo metallo è in dissoluzione, od anche quando la combinazione è cristallizzata, di modo che lo stato dell' ossido, e per ciò quello della combinazione, provano un cangiamento che non ha per limite che la maggiore ossidazione.

Al contrario, i metalli che non hanno che una debole affinità per l' ossigeno, formano delle dissoluzioni e dei sali che esposti all' aria non cangiano di stato, tali sono le dissoluzioni ed i sali di mercurio, d' argento e d' oro. Gli acidi in generale sembrano avere molta maggiore azione sui metalli poco ossidati che su quelli che lo sono molto, allorchè questi metalli sono suscettibili di passar facilmente a differenti gradi d' ossidazione. Il ferro, per esempio, dee avere un eccesso più o meno grande d' acido allorchè è ossidatissimo, perchè l' ossido possa essere ritenuto in dissoluzione: conseguentemente, se si lascia una dissoluzione di solfato di ferro all' aria, il metallo, malgrado l' azion dell' acido che tende a mantenerlo nello stato in cui esercita la maggiore azione sopra di esso, continua ad os-

sidarsi; ma la potenza dell'acido diminuendo nella stessa proporzione, una porzione dell'ossido si precipita formando una combinazione ossidatissima col meno d'acido; ciò che rimane in dissoluzione vien mantenuto dalla quantità eccedente d'acido, talmentechè la combinazione s'allontana a grado a grado dallo stato neutro: in fine l'azion dell'ossigeno sul metallo si trova contrappesata da quella dell' acido di maniera che il liquido giugne ad un stato d' equilibrio.

Gli ossidi perciò diventano tanto più insolubili, quanto l' ossidazione loro ha fatto maggiori progressi; laonde avviene ch' essi ricusano di discogliersi, allorchè possono pervenire ad un alto grado d' ossidazione; e siccome l' acido nitrico può loro procurare questa forte ossidazione, così accade che alcuni metalli non rimangono in dissoluzione con esso, a meno che non s' indebolisca di molto l' azione sua.

392. L' acido muriatico che esercita un' azion maggiore degl' altri acidi, ritiene per questa ragione i metalli ossidatissimi più fortemente ch' essi, e discioglie gli ossidi allorchè i detti acidi non possono disciogierli; una circostanza favorisce ancora tale dissoluzione. Siccome detto acido ha la proprietà di combinarsi anch' esso coll' ossigeno, così l' azione sua si divide quando si trova con un metallo troppo ossidato; una porzione prende l' eccesso d' ossigeno e forma dell' acido muriatico ossigenato; un' altra opera

la dissoluzione del metallo che si trova ricondotto ad una minore ossidazione. Su questa doppia azione è fondata la formazione dell' acido muriatico ossigenato per mezzo dell' ossido di manganese ; ma se si versa l' acido muriatico ossigenato sulla dissoluzione del muriato di manganese , l' ossido di manganese riprende l' ossigeno e si precipita, di modo che tale separazione non ha potuto operarsi che per mezzo del calore.

L' acido muriatico ossigenato cede ordinariamente per tal via il suo ossigeno ai metalli, cosicchè gli ossidi in appresso agiscono sull' acido muriatico in forza d' un' affinità risultante, e l'alcali che li separa non ritiene che l' acido muriatico semplice (319) : tuttavia può produrre una combinazione sur-ossigenata allorchè gli si presenta un metallo ossidatissimo. Si dee a Chenevix la nuova cognizione di tali combinazioni , ch' egli ha principalmente formate coll' ossido di mercurio e coll' ossido d' argento. Nella formazione di que' sali che meritano , com' egli osserva, il nome di sur-ossigenati ossia di per-ossigenati, sembra che l' acido muriatico ossigenato si divida in due parti , delle quali una è ridotta allo stato d' acido muriatico , e l' altra si sopraccarica d' ossigeno , come fa colle basi alcaline (1).

(1) Trans. philos. 1802, Journ. de Phys. t. LV.

L'acido solforoso agisce diversamente sui metalli; alcuni lo decompongono in parte per disciogliersi nell' altra, come sono il ferro e lo stagno. Una porzione di zolfo si combina con una certa quantità di metallo, ma un' altra porzione resta in dissoluzione, e forma un solfito solfurato. Gli ossidi agiscono diversamente; per esempio, l' ossido di manganese cede la parte superflua del suo ossigeno, e passa coll' acido allo stato di solfato. Ve ne sono anche che possono essere ridotti allo stato metallico, cedendo tutto l' ossigeno: quest' è ciò che accade all' oro quando si mescola la sua dissoluzione con del solfito di soda (1). Si potrebbe in tal modo ottenere una grande varietà di risultati secondo la diversità dei metalli, secondo le loro affinità per l' ossigeno, secondo lo stato della loro ossidazione, e secondo le circostanze che possono cangiar l' azione reciproca del metallo e dell' ossigeno combinato col metallo, e di quello ch' è combinato col solfo.

393. Io aveva congetturato (*Recherches sur les lois de l'affinité*) che l' affinità dell' acido muriatico non provava una diminuzion d' azione pei progressi dell' ossidazione; ma mi sembra che la

(1) Ann. de chim. t. II, Fourcroy et Vauquelin. Journ. de l'Ecole Polytech. cahier VI. Ann. de Chim. tom. XXIV.

differenza che si osserva rispetto a ciò, non dipenda che dall'affinità maggiore che l'acido muriatico esercita relativamente a quella dell'acido solforico e dell' acido nitrico. Io mi fondo sulle seguenti sperienze.

Proust ha osservato che il mercurio tenuto in dissoluzione di muriato ossigenato, si cangia in mercurio dolce; ha osservato inoltre che questo metallo forma del mercurio dolce quando vien tenuto in un muriato rosso di ferro, mentre rimane inalterabile nel muriato verde. Boullai ha esposto alla luce una dissoluzion di muriato ossigenato di mercurio, e si è sprigionato del gas ossigeno; una certa quantità di muriato dolce si è precipitata, ed il liquido ha fatto divenir rossa la tintura di tornasole (1): di modo che l'azion della luce basta per decomporre il muriato ossigenato di mercurio. Ma quando è condotto allo stato di mercurio dolce, essa più non lo altera. Bisogna notare che in questa sperienza la luce ha separato del gas ossigeno e dell'acido muriatico, mentr' essa non separa che dell' acido muriatico col muriato d'argento (129).

Gay Lussac ha mescolato in una storta del muriato mercuriale corrosivo coll' osido rosso di mercurio; il primo si è tosto sublimato senza provare alterazione: in appresso il calore essendo

(1) An. de Chim. t. XLIV.

stato aumentato, l'ossido si è ridotto, ed ha formato del mercurio dolce volatilizzandosi. Avendo, ad un fuoco moderato distillato del precipitato di muriato mercuriale corrosivo, si è tosto inalzato del muriato mercuriale corrosivo, ma coll'aumento del calore, l'ossido si è ridotto, ed ha cangiato il sublimato in mercurio dolce.

Adet ha fatto vedere che il muriato ossigenato di stagno poteva disciogliere del nuovo metallo, senza che vi fosse svolgimento di gas idrogeno, e che perciò formava una combinazione analoga al mercurio dolce. Convien adunque che l'acido muriatico abbia ancora una maggior tendenza a combinarsi collo stagno poco ossidato, che non ha a combinarsi con quello che lo è molto: dee quindi provare una saturazione maggiore delle sue proprietà e deve esservi ritenuto più fortemente (1).

Lo stesso chimico ha fatto un'osservazion che merita d'essere notata. Il muriato fumante di stagno prende lo stato solido combinandosi coll'acqua nel rapporto di 22 a 7: tale effetto è accompagnato da uno svolgimento di calore L'acqua esercita qui adunque un'azione potente, e per ciò essa aumenta l'affinità reciproca delle parti integranti della combinazione. Ella è il principio

(1) An. de Chim. t. I.

della solidità che esse parti acquistano, mentre che nel maggior numero delle altre circostanze, produce una dissoluzione o la separazione d'una combinazione liquida e d' una combinazione solida.

394. I precipitati metallici debbono le loro differenze alla quantità maggiore o minore dell' acido ch' essi ritengono forse sempre, allorchè non s' impiega un eccesso d' alcali, secondo il loro grado d' ossidazione, il quale fa variare la loro affinità per l' acido, secondo la concentrazione dell' alcali che s' impiega, secondo la specie d' alcali, ed in fine secondo tutte le circostanze che possono cangiare lo stato delle forze che sono in azione. Talvolta ritengono una porzione d' alcali. Il precipitato di muriato ossigenato di mercurio per mezzo della calce, contiene, secondo Proust, 0, 01, del suo peso di calce. Quello però che la potassa e la soda hanno prodotto non m' ha dato alcun indizio d' alcali. L' ammoniaca in vece entra in quantità considerabile nel precipitato che forma, come ha osservato Bayen, e questo precipitato contiene ancora abbastanza acido per ridursi in gran parte in mercurio dolce per mezzo della sublimazione: in fatti se si è fatto col miscuglio di muriato ossigenato di mercurio e di muriato d' ammoniaca, il sale ch' era riconosciuto col nome d' *alembroth*, la potassa e la soda ci producono un precipitato

bianco che si sublima intieramente in mercurio dolce. La potassa e la soda agiscono adunque in tale circostanza, nella guisa stessa che agiscono quando precipitano la dissoluzione del fosfato di calce per mezzo d'un acido (66). Non bisogna però confondere questi precipitati bianchi, relativamente all'ossidazione, cogli altri muriati insolubili; possono essi disciogliersi nell'acido nitrico senza alcun svolgimento di gas nitroso: di modo che il mercurio vi è ossidatissimo, colla sublimazione, passano essi allo stato di mercurio dolce; tale cangiamento viene operato dalla decomposizione dell'ammoniaca, mentre si svolge del gas azoto. Al principio dell'operazione, si sublima un pò di muriato d'ammoniaca.

Il mercurio dolce che si ottiene con questa operazione è giallastro, specialmente quello che si è meno inalzato, e viene difficilmente attaccato dall'acido nitrico che dà una gran quantità di gas nitroso: mi sembra che offra degli indizi d'una proporzione d'ossigeno, e fors' anche d'acido, più picciola di quella che trovasi nel mercurio dolce il più comune (388).

Gli alcali possono togliere agli ossidi l'acido che questi avevano ritenuto, purchè non vengano disciolti. Allora fanno disparire il colore che il precipitato doveva all'acido, e che poteva talmente cangiar il colore proprio di essi ossidi, che il precipitato dato dal muriato ossigenato di

mercurio per mezzo dell' ammoniaca divenisse bianco, quantunque l' ossido ch' esso contiene sia rosso. Il sublimato che si ottiene da questo precipitato è ancora bianco, quantunque il suo ossido sia passato allo stato d' ossido nero.

La dissoluzione d' un metallo poco ossidato toglie dell' ossigeno ad un altro ch' è in un grado più avanzato d' ossidazione, come lo fa vedere particolarmente la dissoluzion di stagno con quella di rame e con quella di mercurio (389). Un metallo divide ancora l' ossigeno e l' acido con una dissoluzion metallica, ma accade talvolta che viene precipitato da un altro, nello stato metallico, di modo che allora non si fa più una distribuzione ne' dell' acido ne' dell' ossigeno, ma che tutti e due abbandonano totalmente un metallo per combinarsi con un altro.

395. Dappoichè la chimica ha stabilito le sue spiegazioni sull' azion positiva delle sostanze, si sono attribuite queste ultime precipitazioni alla differenza dell' affinità dei metalli per l' ossigeno; ma se questa causa che ha certamente una grande influenza nel fenomeno, fosse la sola che agisse, un metallo non prenderebbe che una porzione più o meno considerabile dell' ossigeno col quale un altro metallo si trova combinato, e questo giunto ad un certo grado d' ossidazione, si separerebbe in tale stato; di più, l' effetto corrisponderebbe esattamente alla differenza delle af-

finità, il che non ha luogo. Per esempio, il rame col semplice contatto precipita le dissoluzioni di mercurio; ma il ferro non lo fa che lentamente, ed è in mercurio dolce ch' esso precipita quasi intieramente la dissoluzion del muriato ossigenato di mercurio. Contuttociò il ferro ha per l' ossigeno un' affinità molto maggiore del rame: bisogna adunque far concorrere all' effetto un altra causa ed anche una causa determinata.

Vauquelin ha notato che conveniva far entrare nella spiegazione di tali precipitazioni, l' affinità dell' acido per uno e l' altro ossido (1); ma questa causa, com' anche la precedente, non potrebbe cagionare ch' una divisione ineguale.

Ho osservato nelle mie ricerche sulle leggi dell' affinità, che l' affinità reciproca per mezzo della quale due metalli tendono a combinarsi, od anche l' affinità reciproca delle molecole d' uno stesso metallo, entrando tra il numero di quelle forze che esistono nel fenomeno, non bisognava più perderle di vista nella spiegazione che si dee darne, come pure nelle altre circostanze nelle quali ho fatto vedere che spesso era dessa la causa determinante delle separazioni che si stabiliscono.

In fatti, se questa forza agisce tra i due metalli, si dee ritrovare la combinazione che dee

(1) An. de Chim. t. XXVIII.

formare, e ritrovandosi questa combinazione, è d' uopo riconoscere l' effetto della forza che l' ha prodotta.

Ora, quando si precipita il mercurio per mezzo d' una lamina di rame, non è ad alcuna distanza dal rame che il mercurio si deponga, ma trovasi immediatamente combinato con esso.

Se si mettesse della calce in una dissoluzione, e che si trovasse ch' essa fosse cangiata in solfato, non direbbesi già che l' affinità sua ha determinato la combinazione che si è formata?

Quando si precipita l' argento per mezzo del rame non è puro argento quello che si trova nel precipitato, neppur quando non aderisce al rame; ma l' argento precipitato contiene una certa proporzione di rame, ch' esso ha dovuto separare dalla dissoluzione riducendosi reciprocamente. Lo stesso accade dell'oro: il precipitato che il rame produce nella sua dissoluzione, è d' un forte color rossiccio, ciò che non può essere attribuito che al rame che seco ritiene. L' acetato di rame vi produce ancora un precipitato di gran colore, e che contiene un pò di rame, secondo la testimonianza di Wasserberg. Se si strofina del rame con del muriato d' argento, il primo s' inargenta, o l'argento s'incorpora con esso in forza dell'affinità reciproca. I metodi per mezzo dei quali s' indora e s' inargenta consistono a separare così l' oro o l' argento contenuto in un' amalgama od in una dissoluzione per mezzo dell' affinità

del metallo che lo ritiene in combinazione alla sua superficie. Vauquelin avendo precipitato del nitrato di zinco per mezzo del piombo, trovò che 50 parti del primo metallo formavano un precipitato di 138 parti, il quale era composto dei due metalli (1).

Mi sembra adunque che in tali precipitazioni, l' affinità d' un metallo per l' altro sia quella che determina la sua disossidazione; che mentre una porzione del metallo si combina con quella che si precipita, un' altra agisca colla sua affinità sull' ossigeno e sull' acido; ma che quest' ultimo effetto sarebbe ordinariamente limitato ad una divisione più o meno ineguale, tanto d'ossigeno, quanto d' acido, senza il concorso dell' azione reciproca dei due metalli.

Nell' esempio che ho quì esposto, esempio che ho tratto da Vauquelin, il piombo ha potuto precipitare lo zinco. Nulladimeno questo ha un' affinità molto maggiore per l' ossigeno. Tutto ciò che si può dire sulla differenza dell'affinità degli ossidi per gli acidi è affatto incerto finchè s' abbia comparata la loro capacità di saturazione, ed ancora questa capacità varia pei gradi d' ossidazione.

Quanto dico intorno all' affinità dei due metalli, deve applicarsi all' affinità reciproca delle

(1) Ann. de Chim. t. XXVIII.

molecole d'uno stesso metallo: così quando il rame si è applicato alla superficie del ferro, continua ad essere determinato a precipitarsi per via dell' azione dello strato di rame che si è formato, nella guisa stessa che un sale in dissoluzione vien determinato a deporsi sopra un cristallo. Quest' ultimo effetto però è limitatissimo, perchè l' azion dell' acqua acquista della potenza a misura che si depone del sale, a meno che l' evaporazione non sottragga l' acqua ch' è soprabbondante; ma nella precipitazione d' un metallo, mentre se ne separa, si discioglie del metallo precipitante, di modo che le circostanze favorevoli alla precipitazione non cangiano punto.

396. Nella loro azione sugli acidi che abbiamo esaminata fin qui, gli ossidi ci hanno presentato delle proprietà analoghe a quelle degli alcali, eccetto che la loro tendenza alla combinazione varia secondo i gradi d' ossidazione. Hanno essi però un altro carattere che li distingue, ed è che possono ancora combinarsi cogli alcali, e formare talvolta con essi delle combinazioni, anche più energiche che cogli acidi, di modo che possono esercitare le funzioni di alcali e quelle di acidi (1). In ciò essi hanno un rapporto coll' allumina e colla silice (349, 352), e si allontanano dagli alcali che mostrano poca

(1) Mém. de l'Acad. 1788.

azion reciproca. Bisogna esaminare le differenze che presentano intorno a ciò, e cercare di riconoscere le cause di tali differenze per quanto lo permette lo stato delle nostre cognizioni in tal proposito poco avanzate.

Alcuni ossidi si disciolgono in un alcali e non in un altro. In generale l' ammoniaca discioglie più facilmente e più abbondantemente gli ossidi che gli altri alcali: così ella discioglie l' ossido di rame, e forma con esso dei cristalli descritti da Sage, e la potassa non discioglie quest' ossido, secondo l' osservazione di Vauquelin, o almeno essa non ne prende ch' una picciolissima quantità. L' ammoniaca discioglie facilmente gli ossidi di zinco, di cobalto, di nichelio e di cromo.

Nondimeno vi sono degli ossidi che possono essere disciolti dagli alcali fissi e non dall' ammoniaca, tale è per esempio l' ossido di manganese; ma è naturale d' attribuire questa differenza alla forza di coesione che dev' essere diminuita dall' azione del calore, perchè la combinazione con un alcali possa operarsi, ed appunto per ciò l'ammoniaca viene volatilizzata. Quando poi questa ragion non esiste essa mostra sugli altri alcali la stessa superiorità che si scorge nell' azione che ella esercita sugli acidi. La decomposizione dell' ammoniaca e la disossidazione del metallo che diminuiscono la sua azione sull' alcali, possono influire in questo effetto come si vedrà.

Può ognuno servirsi di questa proprietà per formare co' differenti alcali ed ossidi che si disciolgono facilmente, un gran numero di combinazioni ancora ignote: così l' ossido di piombo che si discioglie nell' ammoniaca e nell' alcali fisso, può formare una combinazione colla calce, e probabilmente ne formerebbe una colla stronziana e colla barite; ma quest' ultime combinazioni debbono in generale essere insolubili, perchè i loro due elementi hanno una gran disposizione alla solidità.

La differenza dell' azion degli alcali sugli ossidi, dev' essere osservata con diligenza, perchè è utilissima agli analizzatori per separare i differenti ossidi. Così Vauquelin si è servito con successo per l' analisi dell' ottone, della proprietà che ha la potassa di discioghere l' ossido di zinco e non quello di rame.

397. Alcuni ossidi, e particolarmente quello d' oro, hanno una tale azione sull' ammoniaca, che quando si precipita la dissoluzione dell' ultimo per mezzo dell' ammoniaca, essa ne prende una proporzion fissa; la combinazione che si è formata resiste perfino all' azione dell' acido solforico diluto in una certa quantità d' acqua ed a quella pure dell' acido nitrico. Se l' acido muriatico può discioglierlo, non si ha che a formare un nuovo precipitato coll' alcali fisso, e questo precipitato è ancora la combinazione dell'

ammoniaca ai sali neutri ammoniacali, e diventar detonante (1).

Quando l' ammoniaca si è combinata con un ossido, può venir essa decomposta per via della combinazione del suo idrogeno coll' ossigeno dell' ossido; da ciò provengono le detonazioni, allorchè l' ossigeno ha ritenuto una gran proporzione di calorico. Il ramato d' ammoniaca in istato liquido si decompone pel solo colore che si comunica al liquido. Non è solamente quando l' ammoniaca ha potuto combinarsi con un ossido ch' essa possa provare una decomposizione per via dell' azion di quest'ossido; ma ella vien talvolta distrutta senza entrare in combinazione con esso, di modo che l' ossido si trova per mezzo di quest' azione scambievole, ricondotto ad uno stato d' ossidazione lontanissimo dal precedente, tanto se si precipita coll' ammoniaca una dissoluzione metallica, quanto se si fa agire quest' alcali sul metallo ossidatissimo, come Fourcroy lo ha fatto vedere nelle sperienze interessantissime sulla dissoluzione del ferro, del manganese e di alcuni altri metalli, come pure sopra de' metalli ossidatissimi (2). E' questa una ragione che dee impedire all' ammoniaca di disciogliere alcuni ossidi, malgrado la potenza alcalina ch' essa possiede. Ho già notato che gli ossidi avevano tanto più

(1) De calce auri fulmin. §. VIII, XII.

(2) Mém. de l'Acad. 1788.

la proprietà di combinarsi cogli alcali quanto più si trovavano essi in un maggiore stato d' ossidazione. Se dunque l' azion dell' ammoniaca comincia dal disossidare il metallo, essa diminuisce proporzionalmente la disposizione a combinarsi con esso, e la rende insufficiente per superare la forza di coesione.

Ma la potenza alcalina dell' ammoniaca comparata a quella degli altri alcali, si mostra nella maggiore disposizione a formare dei sali tripli, ed è specialmente con l' acido muriatico che si producono questi sali, perchè è desso quello che esercita la maggiore azione d' acidità, dopo l' acido fluorico che è stato così poco esaminato.

La magnesia dee, dopo l' ammoniaca, esser la più disposta a formare dei sali tripli, poichè è dessa che le vien dietro in potenza alcalina.

Se si versa dell' ammoniaca sopra una dissoluzione d' argento che sia nello stato neutro, si ottiene un picciolo precipitato; ma non se ne ottiene, se havvi un picciolo eccesso d' acido. Ciò viene perchè l' ossido d' argento forma coll' ammoniaca e coll' acido nitrico un sal triplo che si può far cristallizzare, e ch' è stato osservato da Margraf e da Bergman. Nondimeno questo sal triplo abbandona una parte dell' ossido d' argento, se non havvi eccesso d' acido per saturare le due basi, nella guisa stessa, come Higgins ha fatto vedere da lungo tempo, che l' am-

moniaca lo faceva colle combinazioni di magnesia (345).

Tra gli ossidi, non havvene alcuno che mostri maggiore disposizione dell' ossido di platino a formare dei sali tripli; di modo che, malgrado il grand' eccesso d' acido che ha la sua dissoluzione, prende esso, secondo l' osservazione di Bergman, una parte della potassa e dell' ammoniaca, ai sali neutri che hanno questi alcali per base, e forma un sale triplo poco solubile che si precipita se non havvi molto liquido. Contuttociò una porzione dell' ossido rimane in dissoluzione, qualunque sia la quantità dell' alcali che vi si aggiunga, e la soda che non ha la proprietà di formare con esso un sal poco solubile, non produce un precipitato se non quando si trova in gran proporzione.

398. Tale disposizione a produrre dei sali tripli, è una nuova analogia coll' allumina ed anche colla silice, la quale non si separa totalmente dai sali neutri se non quando si aumenta la sua forza di coesione colla disseccazione. Essa dipende in queste differenti sostanze, dalla disposizione che esse hanno ad unirsi, sia cogli acidi, sia cogli alcali.

Gli ossidi esercitano un' azione reciproca che talvolta basta per produrre una combinazione che si separa dagli acidi. L' oro e lo stagno ci offrono un esempio di questa proprietà ch' è

stata finora poco osservata. Erxleben ha fatto vedere che il precipitato porporino di Cassio era una combinazione di due ossidi che abbandonavano il loro acido; le sue osservazioni provano che l' ossidazione non dev' essere ch' in un grado moderato perchè quest' effetto abbia luogo, e che se si son fatte bollire le dissoluzioni, il grado troppo avanzato d' ossidazione vi si oppone (1). In altre circostanze quest' azione reciproca degli ossidi favorisce la loro dissoluzione per mezzo degli acidi; così Tillet ha potuto disciogliere il platino nell' acido nitrico, allegandolo in prima con l' oro e con l' argento i quali colla loro azione han procurato la dissoluzione del platino (2).

399. Il gran numero di combinazioni che possono formare gli ossidi, e le varietà che risultano dal grado d' ossidazione, esigono l' aiuto della nomenclatura metodica, affinchè il discorso possa rappresentarli senza oscurità e con esatta concisione.

Abbiamo qui veduto che gli ossidi avevano la proprietà di formare delle combinazioni cogli alcali. Si è immaginato di considerare allora gli ossidi come degli acidi, perchè ne fanno le veci. Chenevix ha rigettato sì facili denominazioni,

(1) Wasserberg, Instit.
(2) Mém. de l'Acad. 1779.

nelle eccellenti osservazioni a cui ha sottomesso la nomenclatura, perchè la desinenza comune potrebbe far confondere un ossido con un acido. La nomenclatura non può essere d'un uso chiaro se non per quelli che hanno un' idea precisa degli oggetti. Quando si denota il piombato di potassa o di calce, l'argentato d'ammoniaca, si dee rammentare che gli ossidi in tale occasione hanno una proprietà analoga a quella degli acidi; ma che, fuori di questa circostanza, non bisogna confonderli cogli acidi. Nondimeno, col mezzo di tali denominazioni, si scorgono senza imbarazzo le sostanze che si mettono in azione, le combinazioni che formano, e quelle che loro succedono. Questa osservazione dee applicarsi a molti casi in cui si può dirigere il senso diretto delle desinenze che servono alla nomenclatura, per indicare senza confusione e con precisione gli elementi che sono combinati, o che si mettono in azione; ma questa licenza non dee prendersi che con circospezione.

Si potrebbe evitare l'equivoco che risulta dalla denominazione d'ossigeno che si dà al muriato ossigenato di mercurio ed alle combinazioni analoghe, e che sembra indicare che queste combinazioni sieno dovute all' acido muriatico ossigenato, mentre realmente si debbono all' ossido che ritiene l'ossigeno, denotandole, come ha proposto Boullai, col vocabolo sur-ossidato.

CAPITOLO IV.

Della combinazione delle sostanze metalliche con il solfo, il fosforo ed il carbone.

400. Il solfo ed il fosforo che possiedono molte proprietà analoghe a quelle dei metalli, e la cui affinità per l' ossigeno costituisce egualmente il carattere dominante, si combinano con essi, e formano dei composti che si possono comparare alle leghe.

I solfuri metallici sono fragili e friabili, e quasi tutti più fusibili dei metalli ch' entrano nella loro composizione, specialmente quando questi metalli hanno per se stessi poca fusibilità, di modo che si trova in questa specie di combinazione, come pure nelle altre, questo risultato delle proprietà dei suoi elementi.

Non havvi che lo zinco e l' oro che ricusino una tale combinazione; ma vedremo che questa differenza non dipende che da alcune condizioni.

I metalli possono combinarsi in proporzioni svariatissime col solfo, e le combinazioni ch' essi formano per tal via, hanno delle proprietà differenti secondo le loro proporzioni. Anche qui io mi trovo d' un' opinione contraria a quel-

la di Proust, il quale pretende (1) *che il solfo sia in quantità fissa rispetto al ferro, cioè a $^{60}/_{100}$ per cagione dell'invariabile legge delle proporzioni*; ma egli però riconosce che le piriti possono contenerne un soprappiù variabile fino a 20 parti ed anche più. Questo solfo che comunica delle proprietà particolari alla pirite, che prende colla porzione che le è propria una forma cristallina, che garantisce la pirite dalla sua decomposizione spontanea, che resiste all'azion delle altre sostanze che lo disciolgono facilmente, non è esso forse ritenuto da una forza di combinazione? Se il calore può scacciare più facilmente questo solfo, considerato come estraneo alla combinazione, si trova in ciò una proprietà comune a tutte le sostanze le quali resistono tanto meno all'azion espansiva del calore, quanto più esse si trovano in maggior proporzione in una combinazione fissa, poichè l'azion chimica diminuisce nel progresso della saturazione.

Proust asserisce la stessa cosa rispetto al solfato di rame o pirite ramosa. Egli riguarda come estranea la porzione del solfo che può essere scacciata più facilmente per mezzo del calore. Non rimangono che le proporzioni invariabili; ma questo chimico ammette che il rame nero sia del solfuro disciolto per mezzo del ra-

(1) Journ. de Phys. t. LIII.

me. Questa dissoluzione offre in fatti delle proporzioni successive di solfo e di rame.

Egli pretende inoltre *che s' attacchi all' antimonio una dose di solfo invariabilmente fissata dalla natura, e che non sia dato all' uomo di poter aumentare o diminuire* (1). Egli fissa questa proporzione a 35 parti sopra 100 d' antimonio; nondimeno egli ha trovato dei solfuri del commercio che avevano un eccesso di solfo e che potevano ancora disciogliere 7 ad 8 parti per 100 d' antimonio. Da un altro lato, egli ha combinato dell' ossido d' antimonio con differenti proporzioni di solfuro d' antimonio, ed ha ottenuto senza svolgimento di gas solforoso; *dei miscugli che si possono rappresentare con questa formola: ossido + 1 + 2 + 3 + 4, ec. di solfuro d' antimonio*. Non ha egli con ciò formato delle vere combinazioni? Alcune erano anche d' una bella trasparenza. Io non vedo come *ciò solvi gli ossidi di questo metallo dal sospetto di potersi unire al solfo in qualunque dose e senza riguardo alle invariabili leggi, della proporzione*; ma bisogna ben ch' egli ammetta che queste leggi non sono invariabili e ch' egli limiti il suo apotegma per le proporzioni soltanto del solfuro d' antimonio coll' ossido.

401. Il solfo forma cogli ossidi un' altra spe-

(1) Journ. de Phys. t. LV.

cie di combinazione. Ciò che distingue questi solfuri, si è che quando si fà loro subire un foco maggiore di quello a cui hanno potuto formarsi, si svolge dell' acido solforoso; la stessa cosa accade, come ha fatto veder Proust, quando si sottomette alla dissoluzione un miscuglio di solfo e di ossido. Si ottiene ancora ordinariamente un prodotto simile quando si spinge ad un gran fuoco un solfuro metallico con un ossido, ed il residuo si trova essere un solfuro metallico.

Sottomettendo le piriti all' azion del fuoco, Proust ha tratto a principio dell' acido solforoso e dell'idrogeno solfurato. Egli attribuisce queste due sostanze alla decomposizione dell' acqua, e conclude che la pirite è un solfuro metallico; ma la formazion dell' acido solforoso non può essere dovuta alla decomposizione dell' acqua, e queste due produzioni ch' egli riguarda come simultanee, e che si distruggono scambievolmente, non possono essere l' effetto della stessa causa. Havvi apparenza che l' acido solforoso che si produce facilmente per mezzo degli ossidi, avrà preceduto, e che l' idrogeno solfurato che solo ha potuto esser dovuto alla decomposizion dell' acqua, si sarà svolto dopo, e si sarà fatta una decomposizione scambievole allorchè queste due sostanze si saranno incontrate insieme. Io traggo adunque dalla stessa sperienza di Proust

una conseguenza opposta alla sua. Essa mi sembra provare che il ferro della pirite che ha saggiato, fosse un pò ossidato.

L' ossido di zinco che si tratta al fuoco col zolfo, produce pure dell' acido solforoso, e questo metallo forma un solfuro coll'eccesso del solfo. Ciò fa vedere che se il zinco non può unirsi immediatamente al solfo col quale s'espone al calore, l' ostacolo alla combinazione non dipende dall' assenza d' affinità scambievole, ma da una circostanza ch' è la volatilità dell' una e dell' altra sostanza, la quale le riduce nello stato elastico, avanti che la forza di coesione siasi trovata abbastanza indebolita perchè la loro unione potesse stabilirsi.

402. I solfuri alcalini disciolgono parimente i metalli, ed anche l'oro. Ciò prova che se l'oro non può combinarsi immediatamente col solfo non dipende che da una circostanza analoga a quella che si oppone alla combinazione dello zinco: la forza di coesione del metallo non permette alla sua affinità, la quale non è certamente energica, di produrre la combinazione e di ritener il solfo; ma se anche vien privato della sua forza di coesione, se può essere ritenuto da una affinità che gli impedisca di volatilizzarsi, la dissoluzione può effettuarsi. I solfuri alcalini possono ancora disciogliere gli ossidi; ma questi ossidi si riducono essi pure nello stato metallico per mezzo dell' azion del calore.

Quando si decompongono le dissoluzioni metalliche per mezzo dei solfuri idrogenati alcalini, il metallo si combina collo solfo, e l'idrogeno sulfurato vien distrutto almeno in parte, perchè l'idrogeno si combina coll' ossigeno del metallo. Questa decomposizione è analoga a quella che prova l'ammoniaca cogli ossidi; ma la causa di distruzione è quì più potente, di modo che i precipitati che si ottengono per tal via, o almeno la maggior parte, sono solfuri metallici, e non solfuri di ossidi, come ha verificato Gay Lussac.

Io aveva congetturato che quando si precipita una dissoluzione metallica per mezzo dell' idrogeno solfurato o per mezzo d' un idro-solfuro il precipitato fosse una combinazione d' idrogeno solfurato e di ossido, e che con ciò si potesse spiegare le proprietà e le differenze di molte combinazioni, quelle per esempio del *chermes minerale*, e del *solfo dorato d' antimonio*; ma Gay Lussac ha verificato che gli idro-solfuri metallici non esistevano in molti casi in cui venivan supposti, perchè l'idrogeno solfurato si distrugge operando la precipitazione, e si riproduce quando si crede che non faccia che svolgersi. Egli dilucciderà questo oggetto in una memoria particolare.

Io aveva fatto vedere (1) che il mercurio che si riduce in cinnabro, quando si mescola col solfuro idrogenato di potassa e d' ammonia-

(1) Ann. de Chim. t. XXV.

ca, secondo l' osservazione ch' è principalmente dovuta a Baumè trovasi nello stato d'un solfuro metallico, e che l'idrogeno solfurato rimane in combinazione coll' alcali, di modo che esso non riduce i solfuri idrogenati a potassa ed all' ammoniaca, come lo dice Proust; ma io aveva presunto che la combinazione nera che forma a principio, e ch' era conosciuta col nome di *etiope*, ritenesse dell' idrogeno solfurato che l' alcali a poco a poco gli toglieva. Seguin ha poscia fatto vedere che l' etiope o solfuro nero non contiene idrogeno solfurato, e che non differisce dal solfuro rosso che per la proporzione del solfo, di modo che il mercurio passa in questa operazione allo stato di solfuro rosso, prendendo una proporzione conveniente di solfo.

Quando si ottiene questo solfuro rosso per mezzo d' un ossido di mercurio, bisogna che l' idrogeno solfurato dei solfuri idrogenati sia distrutto, finattanto che l' ossido sia giunto allo stato metallico.

403. I fosfuri metallici di cui, deesi la cognizione più che a Margraff a Pelletier, sembrano avere un pò più di flessibilità ad essere in generale un pò meno fragili dei solfuri. Sono più fusibili dei metalli isolati, e nello stesso tempo sono più combustibili, quando si espongono ad una temperatura elevata.

Il platino stesso è reso più fusibile per mezzo

del fosforo, e Pelletier ha profittato di questa proprietà per separarlo dal ferro ch' esso naturalmente contiene e che altera le sue qualità. Nondimeno, quando la maggior parte di fosforo è stata scacciata da un forte calore, l' infusibilità che riprende, s' oppone allo svolgimento del resto del fosforo, il che è finora un ostacolo all' utilità di questo metodo. Proust ha trovato del fosforo nella miniera di platino.

Si sa che quasi tutti i ferri contengono del fosforo. Se ve n' è in proporzione un pò considerabile, rende il metallo fragile a freddo, ed altera per ciò il ferro tratto da molte miniere. Sembra che un miscuglio di calce, quando s' espongono queste miniere al fuoco dei fornelli, favorisca lo svolgimento del fosforo, formando del fosfato di calce che rimane nelle scorie; il ferro ritiene il fosforo allorchè si converte in acciaio il quale per ciò partecipa delle cattive qualità del ferro.

Il fosforo avendo un' azione molto più grande sull' ossigeno dei metalli, non dee combinarsi cogli ossidi, come il solfo; ma dee ridursi per formare dei fosfuri.

404. Il carbonio sembra avere coi metalli dei rapporti simili a quelli del solfo e del fosforo; ma la sua infusibilità si oppone bene spesso alla sua combinazione. Nondimeno, esso esercita sul ferro un' azione abbastanza forte per formare con

esso una combinazione ben determinata, qual si è quella dell' acciaio, le cui proprietà sono rimarcabilissime. Quando adunque si fonde il ferro, usando attenzione che sia circondato e ricoperto di carbone, ne discioglie una certa proporzione e si cangia per ciò in acciaio; allorchè si cementano delle spranghe di ferro circondate di polvere di carbone, e che si espongono per lungo tempo ad un' alta temperatura, s' impregnano egualmente di carbone, e si cangiano in acciaio: di modo che l' arte di far dell' acciaio si riduce a tener il ferro in contatto col carbone, ad una temperatura convenientemente elevata e sostenuta un tempo bastantemente lungo.

Quanto più la temperatura è elevata, tanto è maggiore la quantità di carbonio tenuta in dissoluzione dal ferro. A misura poi che la temperatura s' abbassa, il carbonio tende a separarsi, nella guisa stessa che i metalli più fusibili si separano da quelli che lo sono meno, qualora la temperatura non sia tále da tenerli tutti e due in liquefazione (367). Ma il carbonio ritiene del metallo: di modo che si separano, in forza della differenza di solubilità, due combinazioni; una con eccesso di ferro; l' altra con eccesso di carbonio. Clouet ha provato con una bella sperienza, che il ferro poteva decompor l' acido del carbonato di calce e cangiarsi con ciò in acciaio, mentre l' ossigeno dell' acido si univa ad una porzione di metallo, e si vetrificava colla calce

la cui affinità contribuisce all' effetto: Guyton dal canto suo, ha provato che il diamante cangiava pure il ferro in acciaio.

Il ferro acquista colla combinazione sua col carbonio, di cui ne contiene sempre più o meno, delle proprietà analoghe a quelle delle lega d' un metallo duttilissimo con un altro che lo sia meno di molto. Diventa allora duro, elastico e friabile. Se il ferro di cui si fa uso, si trovasse affetto da fessure, da vene o da altre interruzioni, questi vizi diverrebbero molto più sensibili e molto più nocevoli nell' acciaio le cui parti si saldano difficilmente; da ciò viene la necessità d'impiegare un ferro ben puro e ben liscio allorchè si voglia fare un buon acciaio di cementazione.

Le qualità dell' acciaio dipendono ancora dalla proporzione del carbonio. Se esso ne ha disciolto una quantità troppo grande, diventa così friabile, che non può essere impiegata. Un tal vizio potrebbe esser corretto fondendolo coll' ossido di ferro.

Il ferro crudo contiene egualmente del carbonio, e le sue proprietà variano secondo le proporzioni. Esso inoltre contiene un pò d' ossigeno, donde viene che da meno gas idrogeno allorchè si discioglie per mezzo dell' acido solforico (1). Ma alcune proprietà che si sono

(1) Bergman, de anal. ferri. Mém de l'Acad. 1786.

notate in questo gas, possono far congetturare ch' esso ferro crudo contenga anche un pò d' idrogeno, e che il carbonio esistente nel detto ferro almeno in quello ch' è nero, si trovi ancora in istato di carbone (271); il che farebbe un' altra differenza coll' acciaio. Un' osservazione di Proust autorizza questa congettura (1). Egli dice che in tutte le dissoluzioni di ferro crudo per mezzo dell' acido solforico o per mezzo dell' acido muriatico, si svolge un gas oleoso pesante ed odorosissimo, che Priestley aveva già notato e chiamato *aria infiammabile estremamente fetida*. Egli ha anche ottenuto alcune gocce d' olio. Io però non ho ottenuto questo risulato da due specie di ferro crudo nero che ho esaminate sotto questo rapporto, ma vi possono essere differenti specie di ferri crudi. Un' alta osservazione mi porta ad ammettere questa distinzione fra il carbonio del ferro crudo e quello dell' acciaio. Bedoees ha osservato che quando ne' fornelli di riverbero si riduce il ferro crudo in ferro comune, si produce un gonfiamento considerabile nel cominciamento, e che il ferro crudo si copre d' una fiamma turchina che palesa l' idrogeno ossi-carburato. Egli ha anche tratto del gas infiammabile che ha tutti i caratteri dell' ossi-car-

(1) Journ. de Phy. tom. XLIX.

burato, esponendo il detto ferro crudo ad un gran fuoco ne' vasi chiusi (1).

Si trova ancora nell' analisi del ferro crudo, del ferro duttile e dell' acciaio, una picciola quantità di silice di cui non se ne conosce l' influenza sulle loro qualità.

Si è cercato di riconoscere le proporzioni di carbonio per mezzo di quelle del carburo di ferro che si ottiene per via della dissoluzione nell' acido solforico; ma una porzione di questo carburo vien distrutto, ed il carbonio passa in combinazione nel gas idrogeno: quest' effetto ha luogo principalmente allorchè la dissoluzione si fa con veemenza, e per mezzo del calore, poichè il precipitato nero che si è formato nel principio talvolta disparisce. Vauquelin si è servito, per evitare questo inconveniente, dell' acido solforoso; ma la proprietà che ha il ferro di decomporre una parte dell' acido solforoso, toglien-dogli il solfo, rende quest' analisi difficile ed anche incerta. A me sembra che si possono ottenere dei risultati almeno paragonabili, facendo la dissoluzione coll' acido solforico bastantemente diluto nell' acqua, affinchè la sua azione sia lenta e moderatissima, ed aggiungendovi l' acido ripartitamente in picciole porzioni, finattantochè la dissoluzione sia completa.

(1) Trans. Philos. 1791, 1792.

405. Il platino, quando si discioglie, lascia una polvere nera. Di più, quando si precipita questa dissoluzione con un altro metallo, per esempio, collo zinco, come ha fatto Bergman (1), si precipita ancora una quantità considerabile di questa polvere. Una dissoluzione di 100. parti di platino precipitato per mezzo dello zinco, ne ha date 77. Tillet ha pure ottenuto una quantità considerabile di questa materia nera, precipitando per mezzo del rame la dissoluzione d' argento e di platino nell' acido nitrico (2). Bergman ha osservato che questa sostanza si esalava per la maggior parte in fumo allorchè sottostava al fuoco della siringa feruminatoria, e che non era punto alterata dalla calamita, nemmeno quando era stata calcinata. Tillet non ha ottenuto che una picciola quantità di platino, ed il resto è scomparso intieramente nei suoi raggi di coppella. Questi fatti sembrano manifestare che questa sostanza sia un carburo di platino e che non solamente il carbonio si trovi in gran proporzione nel platino avanti la sua dissoluzione, ma che possa entrare anch'esso in dissoluzione in una proporzion considerabile senza dare alcun indizio della sua esistenza, tranne quello in cui viene precipitato da un metallo, a meno che non se gli attribuisca il color carico delle dissoluzioni di platino.

(1) De cob. niec. plat. et magn.

(2) Mém. de l'Acad. 1779.

Proust ha di recente pubblicato delle osservazioni interessanti intorno a questa sostanza; ma non ha osservato che quella soltanto che si separa allorchè si effettua la dissoluzione. Le sue sperienze provano che questa sostanza contiene del fosfuro e del solfuro di platino. Dopo di averlo trattato per mezzo dell' acido nitro-muriatico, non è rimasta che una polvere nera che egli crede simile alla piombaggine; ma questa contiene del ferro, e sembra che l' altra sostanza non contenga che una picciolissima quantità di platino. Il precipitato che si ottiene coi metodi di Bergman e di Fillet, sarebbe esso forse della stessa natura che quello che ha esaminato Proust? E' da desiderare che quest' oggetto occupi di nuovo l' attenzione d' un chimico sì dotto.

NOTE

DELLA QUINTA SEZIONE

Osservazioni sui precipitati delle dissoluzioni metalliche, presentate, e lette all' Istituto il dì 23 ventoso anno XI.

L'esame di molti precipitati formati per mezzo degli alcali, nelle dissoluzioni metalliche, ha provato ch' essi ritengono dell' acido e talvolta del precipitante che si sono impiegati; il che li ha fatti classificare tra i sali al minimum d' acido secondo la denominazione di Rouelle. Questa valutazione, voluta dalla natura dei precipitati, è stata limitata al picciolo numero di quelli che erano stati analizzati, senza però che venisse cessato di considerare generalmente i prodotti delle precipitazioni come ossidi puri e ciò fino all' epoca in cui l' autore delle Ricerche sulle leggi dell' affinità, il quale, applicando

i suoi principj dell' azion chimica alla separazione effettuata dagli alcali nelle dissoluzioni metalliche, ha dedotto la vera natura di questi precipitati. Io mi propongo, nella memoria che ho l' onore di presentare all' Istituto, di offrire nuovi rischiaramenti intorno a quest' applicazione di teoria, estendendo ad un maggior numero di metalli, le osservazioni fatte fino ad ora. Innanzi però di far conoscere le mie, rammenterò succintamente quelle che sono state fatte anteriormente in tal proposito.

Rouelle (1) aveva riconosciuto che molti metalli potevano formare cogli acidi delle combinazioni nelle quali questi entrano in quantità differenti. Egli cita, tra gli altri, il mercurio che dà coll' acido solforico due sali, uno con eccesso d' acido e solubile, l'altro insolubile, che si denotava col nome di turbito, e che prima di lui si prendeva per un ossido mercuriale; cita l'antimonio, il cui muriato dà mercè l'affusione dell' acqua un precipitato nel quale si trova dell'acido muriatico, ed in fine cita il bismuto, il quale trattato per mezzo dell' acido nitrico, si comporta come l' antimonio nella sperienza precedente. Questi fatti, e molti altri analoghi, determinarono questo chimico a dividere i composti salini in sali al maximum ed in sali al minimum d' acido. Le obbiezioni di Baumé a questa dottrina (2) non impedirono che i chimici l' adottassero. Bayen l' appoggiò (3) con delle spe-

(1) Mém. de l'Acad. 1754.
(1) Chim. expér. et raisonné tom. II.
(3) Journ. de phys. 1774, 1775.

rienze interessanti fatte sui precipitati delle dissoluzioni di mercurio, i cui principali risultati sono, 1.° che il turbito è un sale al minimum d'acido estremamente poco solubile; 2.° che la potassa e la soda precipitano dal solfato acido di mercurio un sale simile al turbito, cioè a dire, secondo Rouelle, un solfato al minimum d'acido; 3.° che i precipitati formati dal muriato corrosivo di mercurio per mezzo degli alcali fissi, sono dei muriati di mercurio al minimum d'acido; 4.° che il nitrato di mercurio dà egualmente dei sali al minimum d'acido; 5.° che i precipitati dei nitrati e muriati corrosivi di mercurio, ottenuti per mezzo dell'ammoniaca e della calce, ritengono ad un tempo stesso dell'acido e del precipitante, di modo che formano allora dei nitrati o muriati di mercurio o di calce, o d'ammoniaca.

Alla conoscenza di queste combinazioni insolubili del mercurio, Fourcroy ha aggiunto quella del solfato ammoniaco-mercuriale, del solfato mercurio-ammoniacale e del muriato ammoniaco mercurial solubile, ch'egli ha distinto dal muriato mercurio-ammoniacale osservato da Bayen. Le memorie in cui questi sali sono descritti (1), contengono un gran numero di sperienze sulle combinazioni dell'acido solforico col mercurio, sulla precipitazione di questo metallo dalle sue dissoluzioni negli acidi solforico, nitrico e muriatico, come pure sui sali tripli ch'è

(1) Mém. de l'Acad. 1790. Ann. de Chim. tom. X e XIV. Syst. des Conn. Chim. tom. V, p. 510 et suiv.

atto a formare con ciascun di questi tre acidi e l'ammoniaca. Esse tutte hanno dato un nuovo grado di certezza ai risultati ottenuti in tal proposito da Rouelle e da Bayen ed hanno molto esteso le nostre cognizioni sui composti mercuriali, tanto più ch'egli ha fatto entrare nelle sue considerazioni anche lo stato d'ossidazione del metallo che ha una grande influenza sui risultati. Molte sperienze però mi hanno sembrato non essere perfettamente d'accordo colla teoria dilucidata da Fourcroy. Qualunque sia la diffidenza che m'inspira un'opinione contraria a quella d'un così dotto chimico, io mi farò lecito di fare alcune osservazioni, colla speranza che o avendo io mal interpretato la sua teoria, o non avendola ben compresa, esse possano impegnarlo ad indicarmi il mio errore.

Trattando una parte di mercurio con una mezza parte d'acido solforico concentrata, ed arrestando l'operazione al momento in cui non havvi più mercurio nello stato metallico, si ottiene una massa dalla quale a principio si separa colle lavature un sal acido, poscia un sal neutro; rimane un solfato con eccesso d'ossido giallo, sul quale l'acqua non ha più alcun'azione sensibile. Mi è sembrato che Fourcroy pensasse che il mercurio fosse allo stesso grado d'ossidazione nel solfato neutro e nel solfato acido; che nell'uno e nell'altro fosse ad uno stato inferiore di quello a cui è nel solfato con eccesso d'ossido; infine che questo sale non si separasse giammai dalla massa mercuriale solforica (1) ottenuta per mezzo

(1) Mi servo di questa denominazione, data da

dell' azione dell' acido solforico sopra il mercurio, se non in forza d'un nuovo assorbimento d' ossigeno ch' egli crede provenire da quello ch' è disciolto nell' acqua o dall' aria atmosferica.

La proprietà che ha l' acido muriatico di formare coll' ossido di mercurio ossidatissimo un sale solubile e coll' ossido poco ossidato un sale insolubile, le rende molto atto a indicare in una maniera sicura, il grado d' ossidazione di questo metallo nelle sue differenti combinazioni. Io mi servirò di questo mezzo di prova per valutare l' ossidazione dei differenti solfati di mercurio, come son quelli descritti da Fourcroy. Esporrò in appresso le sperienze che provano che i tre solfati possono esistere a differenti gradi d' ossidazione, e che conseguentemente non si può loro attribuire come carattere distintivo, la proprietà di essere in uno piuttosto che in un altro stato d' ossidazione. Si noti che ora io non esamino che i risultati della massa solforica mercuriale, e li esamino in quel momento in cui s'arresta l'operazione e tutto il mercurio essendo combinato, la massa bianca che ne risulta è ancora coperta dall' acido che vi sta a galla.

Fourcroy, al risultato dell' azione dell' acido solforico sul mercurio, prima che s'abbia versato l' acqua sopra, perchè questa massa può rinchiudere differenti sali, secondo lo stato a cui è stata ridotta, e perchè detta denominazione non indicandone alcuno conviene in tutti i casi.

In questo caso il solfato acido che separato viene dalle prime lozioni, dà un legger precipitato bianco con l' acido muriatico. Se dopo questa precipitazione si versa della potassa un liquore, essa dà abbondantemente un precipitato color d' arancio. Questo solfato è adunque allo stesso grado d' ossidazione di quello ch' è con eccesso d' ossido, tranne la picciola quantità poco ossidata che precipita l' acido muriatico. Il colore arancio del suo precipitato non dipende adunque dall' assorbimento dell' ossigeno atmosferico, il quale per quanto rapido che sia, non potrebbe farsi uniformemente in tutta la massa d' un precipitato all' alto in cui esso si forma. Per ottenere questo sale puro, senza alcun miscuglio di solfato poco ossidato bisogna disseccare la massa solforica mercuriale fino al punto in cui essa non isvolge più vapori solforosi. Allora l' acqua separa da questa massa un solfato acido che non è più intorbidato dall' acido muriatico, e ch' è precipitato in color arancio per mezzo degli alcali. Il solfato neutro poco ossidato descritto da Fourcroy, si precipita completamente in bianco per mezzo dell' acido muriatico: ciò è conforme al color nero del precipitato formato in questo sale per mezzo degli alcali, e ciò indica che il mercurio vi è poco ossidato. Il solfato con eccesso di ossido, come ognun sa si discioglie completamente nell' acido muriatico. Risulterebbe da ciò che il solfato neutro sarebbe il solo poco ossidato, e che i due altri egualmente ossidati, lo sarebbero tutti due molto più del primo di questi sali.

Quanto alla formazione del solfato con eccesso di

ossido, che si opera per mezzo di lozioni della massa solforica mercuriale, io non credo ch' essa sia prodotta da un cangiamento d' ossidaziene. Ecco su che mi fondo. Quando si espone questa massa al fuoco, in maniera ch' essa non contenga più solfato poco ossidato, essa contuttociò non è meno bianca, ed il color di solfato con eccesso d' ossido non si sviluppa che mercè il versamento d' acqua. Ora quest' acqua non discioglie che del solfato acido, ossidato al par di quello che ha un eccesso d' ossido. Qui non si può supporre che vi sia stato assorbimento d' ossigeno, poichè anche prima che l' acqua fosse stata versata sopra, la massa era solubile senza residuo nell' acido muriatico. Mi sembra egualmente facile lo spiegare la formazione del solfato con eccesso di ossido, allorchè, in vece di esporre la massa al fuoco, in maniera ch' essa non abbia più a contenere solfato poco ossidato, sia stata condotta al punto soltanto prescritto da Fourcroy perchè somministrar possa i tre solfati. In questo stato essa non si discioglie intieramente nell' acido muriatico; la maggior parte forma del muriato mercuriale corrosivo, ed una debole porzione di muriato dolce insolubile: così esistono già due combinazioni differenti dell' ossigeno col mercurio, e quando l' acqua agisce, essa non fa che separarli in ragione della loro affinità per l' acido solforico e della solubilità di queste due combinazioni. Mi sono assicurato che questi differenti gradi d' ossidazione erano stabiliti nella massa solforica mercuriale, e che se vi accadeva un cangiamento, non poteva esso influire sensibilmente sui risultati, come si

vedrà dall' esperienza seguente che ho più volte ri-
petuta con diligenza. Ho fatto bollire 3 once (gramme
91, 71) d' acido solforico sopra due once (gramme
61, 14) di mercurio, finattantochè tutto il mercurio
fosse combinato: era esso allora trasformato in massa
bianca su cui galleggiava una picciola quantità di li-
quido acido. Ho diviso il tutto in due parti perfet-
tamente eguali di peso. Sopra ad una di esse ho ver-
sato dell' acido muriatico, la cui azione è stata as-
secondata dal calore: aggiugnendo dell' acqua, non è
rimasto che una picciola quantità d' una materia bianca
sulla quale del nuovo acido muriatico non ha pro-
dotto alcun effetto; lavata e seccata, pesava, nelle
differenti volte ch' io ho ripetuto questa sperienza,
da 50 a 60 grani (gramme 2,65 a 3,18). Ho fatto
bollire in varie volte sull' altra metà della massa
solforica mercuriale 4 litri (grani 75308,60) d' acqua
distillata che ho raccolta; l' acido muriatico vi ha
prodotto un precipitato che si è sempre trovato di
un peso inferiore a quello della parte della prima
metà, non disciolta per mezzo dell' acido muriatico.
Si scorgono facilmente tutte le cause che impediscono
di dare a questa sperienza l' esattezza che richiedono
le analisi, io credo però che essa ne abbia abbastanza
per poter concludere che non accade durante il cor-
so delle lozioni, cangiamenti sensibili all' ossidazione
del mercurio.

Lo stato d' ossidazione del metallo è unicamente
determinato dalla maniera con cui si conduce l' o-
perazione. Servendosi d' acido solforico diluto in un
volume eguale d' acqua, non si ottengono che dei

tali poco ossidati, insolubili nell' acido muriatico e che sono precipitati in color bigio dagli alcali. Ho provato che, nel metodo descritto da Fourcroy, l' ossidazion del mercurio non aveva ancora potuto inalzarsi al punto necessario perchè fosse intieramente solubile nell' acido muriatico, e che, perchè la massa solforica mercuriale non contenesse più mercurio poco ossidato, bisognava riscaldarla finattantochè non si svolgesse più acido solforoso. Nel primo caso, l' acqua con cui si è diluto l' acido, modificando l' azion ch' esso esercita sul mercurio ha essa impedito che il mercurio non potesse ossidarsi quanto si sarebbe ossidato, senza una tale circostanza. Nel secondo, al contrario, in cui alcuna forza non limitando l' azion dell' acido, il metallo si ossida da vantaggio, e passerebbe tutto, come nel terzo caso, al più alto grado d' ossidazione in cui può essere condotto con questo mezzo, se non s' arrestasse l' operazione.

L' esistenza dei solfati di mercurio, a differenti gradi d' ossidazione, dipende unicamente dalla maniera d'operare, essendochè l'azion dell' acqua impiegata in lozione non contribuendovi, questa non esercita la sua forza che sull' acido combinato da prima egualmente con tutto l'ossido mercuriale, di cui determina una divisione ineguale. Da questa divisione risulta la formazione dei solfati acidi e neutri, mentre quella del solfato con eccesso d' ossido è dovuta alla sua insolubilità relativa.

Il precipitato del solfato acido non è un ossido puro, come asserisce Fourcroy, ma bensì, per le sperienze di Bayen, di già citate, un sale con eccesso d' ossido, ch' è, come nota questo stesso chimico,

analogo al turbito, quand' è ossidatissimo. Allorchè è meno ossidato, riesce di color bigio. L' alcali gli toglie, completamente l' acido, lasciando a nudo l'ossido nero di mercurio. Questa sperienza prova che il solfato con eccesso d' ossido può egualmente esistere a differenti gradi d' ossidazione.

Io continuerò a servirmi col nome di sale con eccesso d' ossido, dato da Fourcroy ai sali chiamati da Rouelle al minimum d' acido, perchè quest' ultima denominazione sembra indicare un termine fisso di combinazione, e perchè farò vedere che i sali con eccesso d' ossido, quantunque solubili, sono ancora suscettibili di variare nelle proporzioni dei loro componenti.

Vauquelin ha osservato (1) che il muriato di piombo è atto ad entrare in combinazione con una nuova quantità d' ossido di piombo, e di formare così un muriato di piombo con eccesso d' ossido, distinto dal muriato ordinario, particolarmente per la proprietà di prendere un bel color giallo colla calcinazione: egli ha verificato l' esistenza del nitrato e solfato di piombo con eccesso d' ossido.

I precipitati delle dissoluzioni di rame, sì osservabili per la variazione non ancora spiegata dei loro colori, hanno fissato l' attenzione di Proust (2). Egli si è convinto che i precipitati verdi del nitrato, muriato, solfato e acetato di questo metallo sono dei sali con eccesso d' ossido, di cui ha determinato le

(1) Ann. de Chim. tom. XXXI.
(2) Ann. de Chim. tom. XXXII.

proporzioni. L'analisi di parecchi di questi sali mi ha dato dei risultati simili ai suoi. In quanto ai precipitati azzurri di queste stesse dissoluzioni, Proust li riguarda come un genere particolare di composti, formato dalla combinazione dell' acqua con l' ossido di rame, a cui dà il nome d' idrato di rame. Io proverò in appresso che questa opinione non è fondata, quantunque Chenevix abbia cercato d' appoggiarla con dei fatti interessanti. Klaproth ha riconosciuto che i precipitati formati dall' acqua e dall' alcool nel muriato di telluro (1), ritengono sempre dell' acido, di modo che essi debbono essere classificati tra i sali con eccesso d' ossido.

Lavoisier (2), che non poteva allora conoscere delle sperienze che ho qui citate se non quelle di Rouelle e di Bayen, presumeva che gli ossidi metallici, separandosi dalla loro dissoluzione ritenessero dell' acido con cui erano combinati, e del precipitante impiegato a separarneli. Dopo è stato provato (3) che „ l' azion chimica delle dissoluzioni metalliche è sottomessa alle stesse leggi dell' azione delle altre sostanze, eccetto che l' ossidazione fa variare l' affinità del metallo, sia per gli acidi, sia per le altre sostanze, e moltiplica per così dire nei metalli la proprietà di formare delle combinazioni „. Le applica-

(1) Extrait du 3 vol. des analises de Klaproth. Ann. de Chim. Brum. an II.

(2) Opusc. phys. et chim. p. 247.

(3) Recherches sur la loi des affin. Mém. de l'Inst. t. III.

zioni di questo principio danno la teoria di differenti fenomeni osservati fino ad ora sulle dissoluzioni metalliche. Ne risulta specialmente che „ quando si decompone una combinazion metallica, l' alcali o la terra alcalina che s' impiega, fa una divisione dell' acido in ragione dell' energia della sua azione: ciò dà origine ai sali col meno d' acido. Se la combinazione metallica è debole, l' acqua sola basta per decomporla, e si formano ancora dei sali con più o meno acido. Talvolta il precipitante viene appropriato in parte dall' ossido ed in parte dall' acido che formano la dissoluzione; talvolta ancora il precipitante, l' acido e l' ossido metallico formano due combinazioni complesse, di cui una è insolubile e l' altra rimane liquida. „

Tutte le osservazioni fin qui esposte, come pure quelle che anderò esponendo, provano l' esattezza e la verità di tali conseguenze.

Io mi sono fermato a calcolare, per quanto mi fu possibile in ciascuna sperienza, lo stato d' ossidazione del metallo. Io non presenterò, a dir vero, che delle valutazioni relative; ma oltre che esse bastano per l' interpretazion dei fenomeni, sarebbe stato impossibile, nel maggior numero dei casi, di giugnere a dei dati assoluti; poichè quella proprietà che ha i metalli di combinarsi con differenti quantità d' ossigeno, è una delle cause che concorrono maggiormente a far variare la loro affinità per gli acidi, come pure i risultati di queste combinazioni, e nello stesso tempo una delle cause le più difficili da potersi determinare, per la facilità con cui si succedono i

differenti gradi d' ossidazione nella maggior parte dei metalli. Lo stagno, di cui ora vado a parlare, ne somministra più d' un esempio.

Per valutare l' ossidazione dello stagno, mi sono servito di due proprietà ben note che hanno le sue dissoluzioni; una si è quella di dare cogli idro-solfuri di potassa, dei precipitati bruno-neri, o giallo-dorati, secondo che il metallo si trova ad un grado più debole o più forte d' ossidazione: le gradazioni intermediarie tra quelle qui accennate, indicano i gradi intermedj. L' altra si è quella di precipitare il muriato ossigenato di mercurio in nero, allorchè lo stagno è poco ossidato, e di precipitarlo in bianco, qualora sia più ossidato, mentre poi se questo metallo si trova ancora ad un alto grado d' ossidazione, le sue dissoluzioni non producono alcun effetto sul muriato ossigenato di mercurio.

Così il muriato di stagno poco ossidato precipita in nero il muriato ossigenato di mercurio, e dà coll' idro-solfuro di potassa un precipitato dello stesso colore.

I cristalli di muriato di stagno si disciolgono nell' acqua distillata rendendola latticinosa, e tosto si forma un precipitato bastantemente considerabile, se si è posto nell' acqua molto meno muriato di stagno di quello che non occorreva per saturarla. La dissoluzion dà degli indizj d' acidità.

Il precipitato raccolto e lavato con gran diligenza nell' acqua distillata presenta i caratteri seguenti:

A. Si torna a disciogliere facilmente nell' acido muriatico e precipita in nero sì per mezzo del mu-

riato ossigenato di mercurio che per mezzo dell'idro-solfuro di potassa.

B. L' acido nitrico diluto nell' acqua lo discioglie e precipita il nitrato d' argento.

C. Una leggera dissoluzione di potassa caustica gli fa perdere il color bianco e gliene fa prendere un bigio carico; l' alcali saturato d' acido nitrico precipita il nitrato d' argento.

D. Distillato a fuoco nudo, da alcuni vapori di muriato di stagno, poi dell' acido muriatico: si trova nella storta un ossido bigio.

Questo precipitato è dunque un muriato di stagno con eccesso d'ossido nel quale il metallo è al medesimo grado d' ossidazione che nel muriato acido il quale rimane in dissoluzione: il vero color di quest' ossido è d' un bigio carico.

La separazione di questo muriato con eccesso di ossido mi sembra facile ad ispiegarsi in questa circostanza. In fatti è provato che l' ossido di stagno tende a formare coll' acido muriatico due combinazioni, una insolubile in cui l' ossido domina, l' altra solubile e con eccesso d' acido. L' azion dell' acqua sull' acido muriatico favorisce la formazione della seconda, mentre l' insolubilità naturale alla prima contribuisce alla sua separazione.

Quando la quantità di muriato di stagno è debole relativamente a quella dell' acqua impiegata, l' acqua la cui azione è aumentata dalla sua quantità, sottrae dell' acido dalla combinazione che esisteva, e si separa del muriato con eccesso di ossido. Aggiugnendo a questa dissoluzione all' incirca tanto muriato di

stagno quant' è necessario perchè venga saturata, la parte inferiore del liquido ritrovandosi in contatto col sale, diventa limpida, non rimane di latticinoso che la parte nella quale l' acqua ha dominato, finattantochè la quantità d' ossido di stagno tenuta in dissoluzione, equilibrando quella dell' acqua, il muriato insolubile riprende l' acido che l' acqua gli aveva sottratto. In questo stato essa è ancora con eccesso d' acido, come son tutte le dissoluzioni di stagno. Conservata in una boccia con turacciolo smerigliato e ripiena, dà in poco tempo un precipitato bianco, perchè le due cause che ho già citate agiscono ancora, quantunque assai limitate dalla massa dell' ossido di stagno. Si dee adunque attribuire all' azione che l' acqua esercita sull' acido la separazione che ha luogo in questo caso, ed in generale tutte quelle che prodotte vengono dell' acqua, senza che accada cangiamento d' ossidazione.

Le dissoluzioni di potassa, di soda, d' ammoniaca di barite, di stronziana e di calce, non tolgono all' ossido di stagno che la quantità d' acido muriatico che gli è stata necessaria per formare una combinazione solubile, quando s' agisce a freddo, e che non si versa nel muriato di stagno un eccesso di queste dissoluzioni. Il precipitato non è allora un ossido di stagno, come si crede, ma bensì un muriato con eccesso d' ossido simile al precedente: spesso si decompone a freddo per mezzo delle lozioni e con più certezza a caldo. L' acqua che ha servito a questa decomposizione fa rossa la carta tinta dal tornasole, e precipita in nero per mezzo dell' idro-solfuro di

potassa: essa tiene adunque in dissoluzione del muriato acido di stagno. Il colore del precipitato di bianco ch' era, diventa grigio. L' ossido ad onta di ciò non è privo ancora di tutto l' acido col quale era combinato, poichè disciogliendolo nell' acido nitrico diluto in acqua, intorbida il nitrato d' argento. Se si mette un eccesso d' alcali nel muriato che si precipita, quest' eccesso discioglie un pò d'ossido di stagno. Il liquore separato dal precipitato, saturato d'acido mnriatico, vien precipitato in bruno per mezzo dell' idro-solfuro di potassa, e precipita in bianco il muriato ossigenato di mercurio: ma quando, in vece di separare il precipitato dal liquore che gli sta a galla, si aiuta col calore l' azione dell' alcali, si toglie l' acido al precipitato che diventa d' un grigio carico. Lasciando agire a freddo l' alcali, non havvi che una decomposizione lenta e parziale. I reattivi non indicano alcun cangiamento nel grado d' ossidazione dell' ossido separato per questo mezzo da ogni combinazione.

Proust ha osservato (1) che quando si è decomposto del muriato di stagno per mezzo della potassa, quest'alcali scioglie di nuovo tutto il precipitato formato, mettendosene un sufficiente eccesso, e che si forma in poco tempo in questa dissoluzione d' ossido di stagno per mezzo della potassa una specie di cavol fiore metallico, che ho preso per stagno revivificato, dopo essersi assicurato che la porzion

(1) Recherch. sur l'Etain. Journ. de phys. fruct. an 8.

l' ossido che rimane in dissoluzione non ha più il potere d'alterare il sublimato corrosivo. Si sà in fatti (1), che la potassa discioglie più facilmente lo stagno ossidatissimo che quello che lo è poco: ora le affinità riunite dell' ossido di stagno per una nuova quantità d' ossigeno, e della potassa per il metallo ridotto a tale stato, bastano per distruggere l' uniformità della sua ossidazione. Una porzione dell' ossido forma coll' alcali una combinazione permanente togliendo dell' ossigeno all' altra parte, che si precipita lentamente, aggruppandosi sotto la forma d' un' erborizzazione metallica di color bigio-nero, e ritenendo ancora abbastanza ossigeno per esser solubile a freddo nell' acido muriatico, senza effervescenza. Quest'ossido ha una lucentezza metallica che appartiene senza dubbio all' ordine simetrico delle sue parti. Facendo bollire una dissoluzione di potassa sopra una quantità d' ossido precipitato dal muriato, maggiore di quella ch'essa può disciogliere la divisione d' ossigeno ha luogo più prontamente. Il grado d' ossidazione del metallo disciolto dall' alcali s'accresce come nella sperienza di Proust, e quello che non viene disciolto è nello stesso stato di quello che viene precipitato in questa sperienza.

L' energia colla quale la potassa tende ad accrescere l'ossidazione dello stagno disciogliendolo, è tale che quando non si mette che un leggero eccesso d' alcali nel muriato di stagno che si è decomposto,

(1) Observations sur l'acide de l'Etain par Guyton. Ann. de Chim. tom XXIV.

la picciola quantità d' ossido tenuta in dissoluzione è più ossidata di quella che non lo era nel muriato, come lo prova il colore del precipitato somministrato dal muriato ossigenato di mercurio.

Le sei sostanze alcaline sopra indicate disciolgono in minore o maggiore quantità l' ossido precipitato dal muriato di stagno, secondo l' intensiti della loro proprietà alcalina. Alcuna di esse non mi ha sembrato formare una combinazione insolubile col muriato con eccesso d' ossido, ma tutte mi hanno somministrato dei sali tripli solubili, caratterizzati nel modo seguente:

Il muriato di stagno e di potassa cristallina in prismi romboidali, terminati alle due estremità da due piani inclinati corrispondenti agli angoli maggiori del prisma. E' osservabile che il muriato d' ammoniaca e di stagno, ed il muriato di stagno e di barite tendono assolutamente la stessa forma. Il muriato di soda e di stagno cristallizzano, come quello di stagno e di stronziana, in aghi finissimi. Il muriato di stagno e di calce è deliquescente e difficilissimamente cristallizzabile.

La congettura del cittadino Thenard (1) sull' esistenza del muriato d' ammoniaca e di stagno è così verificata. E' verisimile che se egli avesse spinto più lungi le sue sperienze avrebbe riconosciuto nella potassa, nella soda e nelle altre basi salifi-

(1) Not. sur les differ. comb. du cobalt avec l'ox. suivie de plusieurs obs. sur les sels ammoniac. Ann. de Chim., flor. an 10.

cabili, la proprietà di formare dei sali tripli metallici ch' egli credeva che ad esse non appartenesse.

I carbonati di potassa e di soda precipitano il muriato di stagno con una viva effervescenza, che si potrebbe da prima attribuire all' eccesso d' acido, che accompagna sempre le dissoluzioni di stagno, ma essa continua fino all' intiera decomposizione del sale metallico, ed il precipitato si discioglie di nuovo negli acidi senza il menomo svolgimento di acido carbonico Si forma adunque, con questo mezzo, un muriato con eccesso d' ossido, e non un carbonato di stagno.

Noterò ancora a questo proposito, che quando si decompone il muriato di stagno con una sostanza alcalina, il primo effetto del precipitante non è, come si potrebbe pensarlo, di saturare l' eccesso d' acido naturale e questo sale; ma che al contrario, per avanzata che sia la precipitazione, il liquore dà dei segni d' acidità finattanto che tiene esso dello stagno in dissoluzione. Quest' osservazione, ch' io credo non essere stata fatta sopra alcun sale acidulo, prova che l'acido indicato dai reattivi, lungi dal poter esser riguardato come libero ed in certo modo soprabbondante alla combinazione, è ritenuto dall' affinità che esiste tra esso ed il sale insolubile, a cui comunica la proprietà di disciogliersi nell'acqua. L'azion dell' alcali sulla dissoluzione d' un sale simile, si limita adunque a togliere al sale con eccesso d'ossido, l' acido che lo teneva in dissoluzione, e questo si precipita a misura che viene privato della porzion d' acido che lo rendeva solubile.

Ho verificato questa osservazione sugli altri sali di stagno di cui ora vado a parlare, sopra quelli ancora di piombo, e sopra molte combinazioni di ferro e di rame, e credo anzi che si possa estenderla a tutte le dissoluzioni metalliche che esigono un eccesso d'acido, o in generale, alle sostanze che possono formare, cogli acidi, due generi di composto, gli uni solubili, e che hanno ancora i caratteri acidi, gli altri insolubili, ed in cui l' acido ch' entra in minor quantità, è completamente neutralizzato.

La grande affinità dello stagno per l'ossigeno rende difficilissima la sua dissoluzione nell' acido nitrico. Pelletier ha provato che il sale ottenuto da Bayen, trattando lo stagno per mezzo di quest' acido concentrato, e che aveva chiamato sale stanno-nitroso; è del nitrato d' ammoniaca, e non contiene metallo.

Questa osservazione, unita a quelle che seguono, mi sembra distruggere egualmente l' opinione del cittadino Thenard (1) sulla dissoluzione dello stagno ossidatissimo, per mezzo dell'acido nitrico, col concorso dell' ammoniaca.

Bayen è giunto nulla ostante a disciogliere una picciola quantità di stagno, col metodo di Kunckel, che Rouelle ha descritto. Impiegando dell' acido nitrico diluto con acqua ed operando a caldo, come ha fatto il cittadino Guyton, l'acido e l' acqua vengono decomposti: si ottiene del gas ossido di azoto, del nitrato d' ammoniaco, e lo stagno troppo forte-

(1) An. de Chim. flor. an 10.

mente ossidato non viene disciolto. Proust indica, nelle sue ricerche sullo stagno (1), il metodo che gli è meglio riuscito, per fare del nitrato di stagno. Esso consiste nel servirsi d'acido nitrico a 15 gradi; ad immergere nell' acqua fredda il vaso in cui si fa la dissoluzione, per moderar il calore che si produce, e non mettere il metallo che a picciole porzioni. Si ottiene una dissoluzione di stagno di color giallo, contenente dell' ammoniaca, e nella quale lo stagno non è più ossidato che nel muriato, poichè in questo muriato non meno, lo stagno precipita in nero il muriato ossigenato di mercurio. Tale dissoluzione dà spontaneamente un precipitato bianco che aumenta di molto se essa si fa riscaldare e dalla quale si precipita così tutto il metallo senza che si possa giungere a farlo cristallizzare. Il precipitato che Proust ha preso per ossido di stagno, è un nitrato con eccesso di ossido, a cui la potassa toglie l'acido, facendo ricomparire l'ossido sotto il color grigio che gli è naturale. Esso la riprende anche per mezzo della distillazione, esalando dei vapori d'ammoniaca. Si forma una dissoluzione che ha le stesse proprietà di queste ultime, disciogliendosi coll' acido nitrico diluto con acqua, l' ossido precipitato dal muriato di stagno. Gli alcali separano dall' una e dall' altra di queste dissoluzioni, un nitrato con eccesso d'ossido, simile a quello che si precipita spontaneamente. L' ossido bianco formato per mezzo dell' azione rapida dell' acido nitrico sullo stagno, non dà alcun indizio di dissoluzione in quest'acido. Gli

(1) Journ. de phys. fruct. an 8.

alcali lo disciolgono abbondantemente e senza alterare il suo colore. Quando questa dissoluzione è un pò concentrata, prende la consistenza gelatinosa, che si è veduta nell' ossido che si separa dal nitro muriato di stagno. La distillazione ingiallisce un pò quest' ossido, e non isvolge nè acido nitrico nè vapori nitrosi, nè ammoniaca. Quest' ossido si discioglie pochissimo negli acidi, molto negli alcali, mentre il metallo poco ossidato si combina in una maniera tutta opposta.

L' acido solforico diluto con acqua, o concentrato, non ossida lo stagno che con difficoltà, e non ne discioglie pure che una piccola quantità; ma, se si versa dell' acido solforico concentrato in un muriato di stagno poco diluto con acqua, l' acido muriatico si svolge, e si forma un precipitato bianco, fioccoso, che torna a disciogliersi nell' acqua, quantunque la sua insolubilità comparativa abbia determinato la sua precipitazione. Evaporando lentamente la dissoluzione di questo solfato di stagno, esso cristallizza in lunghi prismi sottilissimi, che s' incrociano in tutte le direzioni. L' ossidazione del metallo non ha punto cangiato in questa operazione, ed esso dà, come anche nella sua dissoluzione muriatica, dei precipitati neri coll' idro-solfuro di potassa ed il muriato ossigenato di mercurio. Il precipitato ch'è formato per mezzo degli alcali, ben lavato e di nuovo disciolto per mezzo dell' acido muriatico, precipita il muriato di barite. Gli alcali aiutati dal calore, tolgono ad esso una porzione del suo acido, la sua bianchezza s' appanna, ma sembra che ritenga

troppo fortemente l' acido, perchè l' alcali possa completamente spogliare l' ossido di stagno; al fuoco annerisce, esalando alcuni vapori solforosi: è dunque provato che questo precipitato è un solfato con eccesso d' ossido. Riscaldando bastantemente questo solfato di stagno con l' acido solforico, lo stagno poco ossidato decompone quest' acido, e si svolge dell' acido solforoso. Il solfato di stagno ossigenato che si forma, più non altera il muriato ossigenato di mercurio, è precipitato in giallo dall' idro-solfuro di potassa, e non è più atto a cristallizzare; ma, ridotto a consistenza siroposa, si rappiglia raffreddandosi in massa d' un' apparenza vetrosa, colorata in giallo, deliquescente, e che l' acque discioglie separando una porzione d' ossido. Ho ottenuto questo precipitato in sì picciola quantità, che non ho potuto assicurarmi se ritenesse dell' acido. Non ne ho trovato in quello ch' è formato per mezzo degli alcali, e stante la debole affinità degli acidi per lo stagno ossidatissimo, presumo che il primo non ne contenga neppur esso.

L' acetato di stagno dà cogli alcali un acetato con eccesso d' ossido bianco, insolubile, decomponibile a caldo, per mezzo degli alcali, ed il cui ossido di color grigio è allo stesso grado di quello del muriato.

Il mezzo più facile per ottenere una dissoluzione di stagno per via dell' acido acetico, si è quello di decomporre l' acetato di piombo per mezzo del muriato di stagno. In questo metodo, impiegato nelle operazioni di tintura da Hausman, oltre l' acetato di

stagno che resta in dissoluzione, e il muriato di piombo che si precipita, si forma un sale triplo di stagno e di piombo, tutte le volte che si mette nel miscuglio una quantità di muriato di stagno maggiore di quella che l' acetato di piombo possa decomporre. La dissoluzione di questo sale contiene molto più piombo, di quella del muriato di questo metallo, come lo prova la precipitazione per mezzo dell' acido solforico, di volumi eguali di queste due dissoluzioni saturate. Esso cristallizza in lamine sottili, d' un bianco latticinoso, madreperlate avendo un pò l' apparenza di mica. Queste lamine hanno così poca consistenza, che decantando il liquido nel quale esse hanno cristallizzato, si applicano le une sopra le altre, e si confondono senza conservare alcuna forma. Questo sale a due basi metalliche, può egualmente esser formato colla combinazione diretta dell' acido muriatico, con un miscuglio dei due metalli, o dei loro ossidi, e per via della digestione del muriato di stagno sopra un ossido di piombo. Il muriato di piombo e di stagno, ottenuto con questi differenti metodi, è sempre con eccesso d' acido.

Ho detto di sopra che le ricerche del cittadino Vauquelin, sulla decomposizione del muriato di soda, per mezzo dell' ossido di piombo, lo hanno condotto all' esame del muriato, del nitrato e del solfato di piombo, con eccesso d' ossido. Aggiungo a questi sali l' acetato con eccesso d' ossido, che si separa colla precipitazione dell' acetato, e che l' azione degli alcali, aiutato da quella del calore, priva completamente d' acido lasciando l' ossido rosso di piombo, separato da tutte le combinazioni.

Terminerò questa prima memoria, riunendo le conseguenze che mi hanno sembrato derivare dalle osservazioni ch' ho esposte. 1° L' esistenza dei solfati di mercurio a differenti gradi d' acidità, risulta dall' azion dell' acqua impiegata in lozioni: l' ossidazione del metallo in queste diverse combinazioni, non ne riceve alcuna modificazione, e non è determinata che dalla maniera d' operare, che rende l' azione dell' acido più o meno potente. 2° Le separazioni prodotte dall' acqua nelle combinazioni metalliche, senza alcuna varietà nell' ossidazion del metallo, sono dovute all' azione di questo liquido sopra gli acidi. 3° L' eccesso d' acido indicato in certi sali dai reattivi, è la causa della loro solubilità, e quand' esso si combina con una sostanza, che ha maggior affinità di quella ne abbia il sale insolubile, questo si separa. 4° La proprietà dei metalli, di formare dei sali tripli, non si limita a quelli che risultano dall' unione d' uno stesso acido con un metallo ed un alcali, ma sembra estendersi ai risultati della combinazione d' uno stesso acido con due metalli differenti. 5° In fine i precipitati formati per mezzo degli alcali nelle dissoluzioni di stagno e di piombo, sono dei sali con eccesso d' ossido.

Continuazione delle osservazioni sui precipitati delle dissoluzioni metalliche, lette nella sessione dei 12 fiorile.

. . . .

Ho indicato in una mia prima memoria, che i precipitati verdi di rame, cioè a dire quelli che si ottengono tutte le volte che non si è intieramente precipitato il metallo tenuto in dissoluzione, sono stati riconosciuti da Proust (1), per dei sali con eccesso d' ossido, di cui egli ha determinato le proporzioni. Egli ha notato che tosto che s'approssima al termine della precipitazione completa, il precipitato prende una tinta turchina, che si carica, se si mette un eccesso d'alcali, e che questo precipitato, già distinto dal primo pel suo colore, ne differísce ancora per le proprietà seguenti:

,, Non ha la polverulenza dei precipitati verdi, ma una consistenza che s' approssima bastantemente a quella dell' azzurro di Berlino. ,,

,, Riscaldandolo, disteso in polvere fina sopra una carta, si scolora lentamente, perde dell' acqua, e si cangia in ossido nero. Il grado di calore non dee però esser bastante per bruciare la carta. ,,

,, Secco, è inalterabile; ma custodito sott' acqua, si oscura, si decompone successivamente, e finisce col non essere che dell' ossido nero, dopo di aver perduto parte del suo volume. La luce solare accelera questa decomposizione. ,,

(1) Ann. de Chim. tom XXXII.

,, Cento parti di questo precipitato danno, colla distillazione, 24 parti d' acqua, 75 parti d' ossido nero, ed una parte d' acido carbonico. ,,

,, Gli acidi lo disciolgono senza effervescenza. ,,

,, Gettato nelle dissoluzioni saturate di solfato, nitrato e muriato di rame, esso vi prende abbastanza acido per cangiarsi in solfato, in nitrato ed in muriato verde, con eccesso d' ossido. ,,

Da tutte queste proprietà, Proust conclude che questa sostanza non è composta che d' acqua e d' ossido. Egli la nomina in conseguenza idrato di rame. Egli ha cercato di allontanare per mezzo di prove che confuterò, ogni sospetto sull' esistenza degli acidi o degli alcali in questi precipitati. Le sperienze che vado a riferire, mi sembrano provare ch' essi ritengono costantemente dell' acido, che debbono a questo principio il loro colore, e ch' essi non differiscono da quelli che sono verdi se non in quanto ne contengono meno di questi. Rientrano essi perciò nella classe dei sali con eccesso d' ossido.

Per assicurarmi se il precipitato formato nel solfato di rame per mezzo della potassa, ritiene dell' acido, io ne ho lavato con gran diligenza, e seccato lentamente, poichè si decompone ad un leggerissimo calore: 100 parti disciolte nell' acido muriatico, danno col muriato di barite un precipitato di 23 parti; il che indica 7 parti d' acido solforico. Se si fa digerire della potassa sul precipitato turchino, perde il suo colore. L' alcali saturato d' acido muriatico forma col muriato di barite, un precipitato dello stesso peso del precedente. L' ossido nero che

resta, pesa 72 parti. Il precipitato turchino analizzato con questo mezzo, dà i risultati seguenti, 0, 72 ossido di rame, 0, 07 acido solforico: rimangono per l'acqua 0, 21. Paragonando questi risultati con quelli dati da Proust, pel solfato verde con eccesso d'ossido, cioè 0, 68 ossido, 0, 18 acido, 0, 14 acqua, si vede che il primo di questi sali contiene meno acido, più ossido e più acqua che l'ultimo.

Le differenze che si scorgono tra l'analisi che Proust ha fatto del solfato turchino con eccesso di ossido, e quella ch'io presento, possono essere attribuite a quelle dei mezzi che noi abbiamo impiegati. Con tutto ciò essendomi servito anche del suo metodo, non ho trovato maggior accordo tra i nostri risultati. Per far quest'analisi, Proust ha distillato 100 parti di questo sale, da cui ha tratto 0, 75 di ossido, 0, 24 d'acqua e 0, 01 d'acido carbonico. Ripetendo questa sperienza, ho ottenuto all'incirca la stessa quantità d'acido solforico: quando l'ho fatta ad un calore mite, l'acqua che distillava non era sensibilmente acida, ma la dissoluzione dell'ossido nero per mezzo dell'acido muriatico, precipitava il muriato di barite. Altre volte, ho dato un calore capace di disossidare in parte il rame: allora l'ultima porzione d'acqua che passava, faceva fortemente rossa la carta tinta di tornasole, ed il rame nuovamente disciolto, dava ancora un legger precipitato col muriato di barite.

In fine, un'osservazione dello stesso Proust aggiugne dell'evidenza alle prove che ho qui date sull'esistenza dell'acido in tali precipitati. Egli ha no-

tato ch' essi si decomponevano lentamente sott'acqua: questa decomposizione accelerata per mezzo della luce, lo è ancora più per mezzo del calore. Così, facendosi bollire due litri d' acqua (grani 37654, 30) sopra 60 gramme (grani 1129,62) di solfato turchino con eccesso d' ossido, si vede in poco tempo appannarsi il suo colore e passare al nero. L' acqua non dà segni d' acidità sulle carte reattive; nondimeno essa precipita abbondantemente il muriato di barite. Evaporata in una storta e ridotta ad $^1/_{20}$ circa del suo volume, fa rossa la carta tinta di tornasole. Spingendosi più oltre l' evaporazione, l' acido si concentra, e giugne al punto di produrre sulla lingua la stessa impressione dell' acido solforico del commercio, e continuandosi a riscaldarlo, si esala in vapori bianchi intieramente simili a quelli dell' acido solforico. Rimane nel fondo del vaso, finita l' evaporazione, una macchia nera, dovuta senza dubbio a qualche pò di materia vegetabile, separata del feltro per mezzo dell' acqua, e sulla quale l' acido solforico ha esercitato l' azione sua; del resto, quest' evaporazione condotta lentamente ed arrestata alle epoche le più favorevoli della cristallizzazione, non ha dato alcun sale. L' acqua bollente facendo perdere il colore turchino a questo precipitato, non ha adunque fatto che togliergli dell' acido solforico.

La decomposizione del solfato turchino con eccesso d' ossido non è giammai completa con questo mezzo, per quanto moltiplicate sieno le lozioni d' acqua bollente. Fin dalla prima ebollizione; perde il suo color turchino, e sembra di color bruno; ma sec-

candosi, diventa d' un bigio turchinastro. Nelle lozioni susseguenti, il suo colore declina gradatamente verso il bruno, e l'acqua acquista sempre la proprietà di precipitare il muriato di barite.

Ho fatto bollire in cinque lozioni cinque litri d' acqua (grani 94135,75) sopra 60 gramme (grani 1129,62) di solfato turchino con eccesso d' ossido; l' ultima acqua precipitava, come ho già detto, il muriato di barite, ed il residuo disciolto nell' acido muriatico, dava egualmente un precipitato con questo reattivo.

I precipitati turchini del nitrato e muriato di rame, esposti sopra carboni ardenti, esalano dei vapori i quali, al par di quelli che sprigionati vengono per mezzo dell' azione dell' acido solforico concentrato sopra questi medesimi precipitati, vi denotano l' esistenza degli acidi nitrico e muriato. Per far vedere che quest' ultimo acido è contenuto nel precipitato turchino del muriato di rame, basta osservare che venendo esso disciolto dall' acido nitrico, questa dissoluzione precipiterà quella dell' argento.

Se queste sperienze stabiliscono sufficientemente, come mi sembra, che tali precipitati contengono dell' acido, esse distruggono ancora le obbiezioni che Proust oppone a questa opinione. Io credo inoltre che esse mi dispensino dal confutare quelle ch' egli trae dicendo la potassa che non lascia d'attaccare l'acido carbonico dei carbonati metallici anche quando non è intieramente caustico, non lascierebbe, con maggior ragione, d' attaccare gli altri acidi noti, dacchè

è certo che s' impossessa con un' estrema avidità di tutti gli acidi che incontra.

Si potrebbe sospettare che questi precipitati ritenessero oltre all' acido, una parte dell' alcali impiegato per separarli, e forse troverebbesi che l' analisi di Proust, da lui adotta per distruggere quest' opinione non basta per dimostrarne la falsità; ma mi sembra, per esempio, che se il solfato turchino con eccesso d' ossido avesse contenuto dell' alcali, l' acqua avrebbe dovuto separare un solfato che avrebbe cristallizzato durante l' evaporazione. Il nitrato turchino con eccesso d' ossido, spinto al fuoco in un crogiuolo con un pò di carbone, non ha dato alcun segno d' alcali. Tali sperienze confermano l' asserzion di Proust.

Chenevix ammettendo l' esistenza dell' idrato di rame, ha cercato d' appoggiarla con molte sperienze inserite in una memoria sull' analisi degli arseniati di rame e di ferro (1). Il nome dell' autore ed il genere di prove che adduce, lascierebbero sicuramente ancora dei dubbi, se esse non fossero confutate in una maniera convincente.

Quantunque Chenevix sia sorpreso dell'improprietà della denominazione d' idrato di rame dato al precipitato turchino di questo metallo, non lascia di adottarla. Egli anche confonde sotto questo nome i precipitati turchini e verdi, senza alcuna considerazione alla natura salina di questi ultimi, ben determinata da Proust. Egli crede che i colori turchino e verde

(1) Trans. phylos, 1802.

delle dissoluzioni di rame sieno dovuti, come quelli dei loro precipitati, alla combinazione dell' acqua e dell' ossido di rame donde risulta che queste tali dissoluzioni colorate non sono, secondo lui, una combinazione d' acido e d' ossido di rame; ma una combinazione d' acido coll' idrato, o coll' ossido unito colla quantità d' acqua necessaria per farlo passare allo stato d' idrato. Di modo che, per presentare un' idea esatta della composizione dei sali di rame, egli prescrive d' indicare la quantità d' acido, la quantità d' acqua di cristallizzazione, la quantità di ossido a quella dell' acqua che lo costituisce idrato.

Partendo da quest' idea, Chenevix afferma che, se si versa dell' acido solforico diluto nell' acqua sopra dell' ossido bruno di rame, si ottiene un sale che sorpassa d' un 24 per 100 la quantità che si sarebbe ottenuta impiegando il precipitato verde: il che egli spiega dicendo che la prima operazione dell' ossido è quella di prendere la quantità d' acqua che gli è necessaria per diventar idrato, e che la combinazione dell' acido solforico ha luogo non coll' ossido, ma coll' idrato.

Un esame attento sui risultati di questa sperienza mi porta a dubitare sulla loro perfetta esattezza. Cento parti d' idrato contengono in fatti, secondo i dati di Proust, adottati da Chenevix, 75 d' ossido nero di rame. Ora, questi 75 d' ossido di rame formano 235 di solfato di rame (1), e 100 parti d' ossido 313 di solfato. La differenza di questi prodotti

(1) Ann. de Chim. tom. XXXII.

è dunque 78. Le 25 parti d' acqua combinate primitivamente nel preteso idrato, si ritrovano nell' uno o nell' altro di questi prodotti; la loro differenza non è dunque realmente che 53. Ma Chenevix, in luogo d' aver impiegato il solfato turchino con eccesso di ossido o idrato di Proust, dice espressamente ch' egli si è servito d' una sostanza verde, nella quale, quest' ultimo chimico non ha riconosciuto che 68 parti d' ossido nero, e che conseguentemente non darebbe che 213 parti di solfato di rame. La differenza fra le quantità di questo sale prodotte dalla combinazione dell' acido solforico con 100 parti d' ossido o 100 parti di solfato verde con eccesso d' ossido, è dunque di 100 parti, meno 32 d' acqua e d' acido combinati coll' ossido la cui sostanza verde è precisamente di 68 parti di solfato di rame, e non di 24 come ha detto Chenevix. Egli è verisimile che affidandosi alla teoria da lui concepita, non avrà usato che una leggera attenzione sopra questa sperienza, la quale, supponendosi anche che fosse esatta, non infirma l' esistenza dell' acido in tali precipitati, e non dimostra in alcuna maniera la natura dell' idrato, conforme è stata supposta da Proust.

Chenevix aveva osservato che il muriato di rame dolcemente evaporato, cangia il suo color verde-turchinastro, in un bel bruno, il quale o per mezzo del raffreddamento, o per mezzo dell' affusione dell' acqua riprende il suo colore primitivo; e conclude da questo fatto in favore della sua teoria, dicendo che il liquore bruno è una dissoluzione di muriato di rame, mentre il liquor verde come pure tutte le

dissoluzioni turchine o verdi di rame, altro non sono che una combinazione d'acido muriatico e d'idrato di rame, o un muriato d'idrato di rame. Confessa egli però di non aver potuto produrre tali cangiamenti di colore così spesso com' egli lo avrebbe voluto. Tutto ciò che ho detto fino ad ora mi sembra distruggere la conseguenza teorica dedotta da questo fenomeno; ma siccome non si sono indicate le sue vere cause, e siccome, queste non lasciano d'interessare, così vado ora a rintracciarle in qualche modo.

Concentrando una dissoluzione di muriato verde di rame, il suo color si carica e diventa così intenso che sembra quasi nero. Agitando nondimeno il liquido nel vaso evaporatorio, le pareti che se ne impregnano, si tingono di color verde-bottiglia carico se il vaso è di vetro, ed in giallo verde s'è di porcellana. La dissoluzione non ha provato alcun cangiamento: l' acqua non la intorbida, essa non fa che renderne più chiara la tinta, e mettendovene sufficientemente, vi riduce il colore al verde turchinastro pallidissimo. Credo adunque che l' autor dell'analisi degli arseniati di rame e di ferro non abbia indicato esattamente il colore che ha dovuto ottenenere nella sperienza che riferisce.

Tutte le volte che una dissoluzion di rame è realmente bruna, l' acqua vi cagiona dei cangiamenti molto osservabili. Essa vi produce un precipitato bianco, ed anche non mettendovi che una picciola quantità d' acqua, il liquore non conserva che una tinta turchinastra poco carica. Si riconosce facilmente in questo precipitato il muriato bianco di rame

poco ossidato, descritto da Proust (1). Il color turchino del liquore indica ch' esso tiene in dissoluzione del muriato di rame più ossidato. Le circostanze nelle quali le dissoluzioni muriatiche di rame diventano brune, danno la teoria della separazione di questi due muriati differentemente ossidati, separazione ch' è prodotta dall' acqua.

Se si tratta del rame per mezzo dell' acido muriatico in vasi chiusi, la dissoluzione è senza colore; l' acqua ne precipita completamente il metallo, sotto la forma di muriato bianco. Esposto all' aria, questa dissoluzione prende prima un legger colore di foglia morta, che diviene bruno, e passerebbe al verde se si lasciasse esposta bastantemente. Quand' è bruna, l' acqua vi agisce sopra come ho già detto innanzi.

Le scaglie del rame che saltano battendole, contengono, secondo Proust, circa 27 per 100 di rame metallico; il resto è ossidato a 25 per 100. Se dunque si versa dell' acido muriatico concentrato; havvi effervescenza, produzione di calore e la dissoluzione che si fa, quasi istantaneamente, è di color bruno carichissimo.

Il chimico ch' ho citato, ha fatto conoscere proprietà che ha il muriato di stagno di disossidare in parte il muriato di rame, e di farlo passare allo stato di muriato bianco poco ossidato ed insolubile. Mescolandosi col muriato di rame una bastante quantità di dissoluzione di stagno, si separa così tutto il rame (2). Se si versa, a goccia a goccia la dissolu

(1) Recherches sur l' Etain Journ. de Phys. 1800

(2) Recherch. sur l' Etain Journ. de Phys. 1800

zione di stagno nel muriato di rame, il precipitato bianco che ogni goccia forma, si discioglie di nuovo per mezzo dell' agitazione. Il color del liquore diventa d' un verde che a grado a grado si oscura, e in fine, avanti che il precipitato sia permanente, il liquor ha preso un color bruno assai intenso e senza alcun miscuglio di verde. L' azion dell' acqua sul muriato di rame ridotto a questo stato, è la stessa che ha luogo nell' altre dissoluzioni brune.

Queste differenti maniere di produrre una dissoluzione muriatica bruna di rame, indicano che il metallo è in uno stato intermediario d' ossidazione più elevata di quello in cui è nel muriato bianco, e minore che nel muriato verde nel quale il metallo sembra essere combinato con tutto l' ossigeno che può saturare. L' acqua che si versa in una dissoluzione bruna di rame, toglie a principio dell' acido al metallo, e determina un nuovo ordine di combinazione tra l'ossigeno ed il metallo stesso. Una parte del metallo si trova ad un tratto privata dell' acido necessario alla sua dissoluzione, e dell' ossigeno che gli è superfluo per formare del muriato bianco; l' altra parte del rame rimane in dissoluzione combinata coll' ossigeno, che costituisce la differenza di stato fra il metallo nel muriato bianco e quello in cui era allorchè formava una dissoluzion bruna: il rame così sur-ossidato comunica alla sua dissoluzione il color verde che hanno tutte quelle dissoluzioni in cui il rame è ossidato a 25 per 100.

La divisione d' acido che ha luogo si presenta in un troppo gran numero di casi perchè si possa esi-

tare ad ammetteria. Ad essa è pure dovuta la precipitazione del muriato bianco, osservata da Proust, quando si versa dell'acqua nel muriato di rame poco ossidato, il cui acido è saturato di ossido. Un eccesso d'acido scioglie di nuovo il precipitato e toglie all'acqua la facoltà di riprodurlo. Il precipitato bianco è dunque un muriato poco ossidato con eccesso d'ossido. Ho già su tal proposito riferiti molti fatti analoghi.

Quantunque dalle circostanze nelle quali si formano le dissoluzioni brune di rame venga determinato lo stato d'ossidazione del metallo, e che il colore bruno di queste dissoluzioni indichi ch'esse non sono un miscuglio di due dissoluzioni di rame, una cioè poco ossidata e senza colore, l'altra verde ed ossidatissima; nondimeno si potrebbe a prima vista non riguardar la divisione di ossidazione come prodotta istantaneamente, e come risultante dall'azion dell'acqua sull'acido. Ma oltre che questi dubbi mi sembrano poco fondati, io credo ch'essi verranno distrutti col confronto di molti fenomeni simili; tali sono: la divisione che ha luogo nell'ossidazione dello stagno poco ossidato, disciolto per mezzo della potassa, quella che produce l'acido solforico nel muriato bianco di rame con eccesso d'ossido, dal quale risulta che il rame essendo uniformemente ossidato a 16 per 100, una parte del metallo è completamente ridotta, mentre l'altra, portata a 25 per 100 d'ossidazione è disciolta dall'acido solforico (1); e quella ch'è prodotta nella stes-

(1) Proust Journ. de Phys. 1800.

sa maniera, secondo Chenevix, per mezzo dell' acido fosforico sopra del rame ossidato a 11 1/2 per 100.

Da ciò che ho esposto quì, tanto sulle dissoluzioni di rame, quanto sui loro precipitati, risulta 1.° che i precipitati turchini sono dei sali con eccesso d' ossido, contenente meno acido dei sali verdi con eccesso d' ossido. L' acqua ch' entra nella loro composizione non v' è altrimente combinata che come nelle altre sostanze saline; 2.° che il rame nelle sue combinazioni non è limitato ai due gradi d' ossidazione determinati da Proust. Esso ne percorre degli altri i quali ritornano facilmente ai due estremi. Questa opinione opposta alla sua dottrina, è conforme a ciò che ha luogo per molti altri metalli, e specialmente per lo stagno, nel quale io posso indicare quattro stati differenti, quello in cui la sua dissoluzione non altera la dissoluzione del muriato ossigenato di mercurio, quello in cui essa precipita in nero questa dissoluzione di muriato ed in cui l' ossido è bigio; infine quello a cui passa quest' ultimo ossido, allorchè essendo in parte disossidato dall' azion della potassa, acquista una specie di lucentezza metallica. Io tuttavia non pretendo che ciascuno di tali stati indichi un grado costante d'ossidazione. 3° Risulta ancora che il precipitato bianco, formato per mezzo dell'acqua nel muriato di rame poco ossidato è un muriato poco ossidato con eccesso d' ossido. Questo sale perde dell' acido per mezzo dell' azione bollente, secondo Proust; diventa gial-

lo, ed in questo stato mi sembra rassomigliare al muriato bianco con eccesso d' ossido, all' incirca come i sali turchini con eccesso d' ossido rassomigliano ai sali verdi con eccesso d' ossido.

Mi sembra meno facile, d' assegnare la differenza che avvi tra le dissoluzioni turchine o verdi di rame, di quello sia assegnare la differenza tra le dissoluzioni senza colore, sino a quelle di color bruno. Al primo aspetto si crederebbe ch' essa fosse egualmente prodotta da quella dell' ossidazione; poichè le dissoluzioni in cui il rame dev' essere il più ossidato, come quella del solfato, del nitrato e del muriato ossigenato, sono costantemente di color turchino, e quelle in cui si potrebbe credere il metallo meno ossidato, come nel muriato e l' acetato, sono più sovente di color verde; ma facendo queste ultime dissoluzioni con dell' ossido precipitato dalle prime, il loro colore è ancora verde. Certe dissoluzioni di rame prendono or l' uno or l' altro di questi colori. Nel mezzo ad una dissoluzione verde, si vede talvolta formarsi dei cristalli turchini. Qualunque sia il loro colore, queste dissoluzioni hanno sempre un eccesso d' acido.

La facilità colla quale varia l' ossidazion del rame, la quale mi sembra determinare la differenza dei colori bianco, bruno o verde di queste dissoluzioni, e non influire sopra quelle che sono colorate in turchino o in verde, spiega ancora l' utilità di questo metallo nelle riserve impiegate nell' arte dell' impression delle tele. Si dà il nome di riserva a delle composizioni destinate ad impedire che le parti

della stoffa sulle quali vengono applicate, non si colorano nella tina dell' endaco, fatta per mezzo del solfato di ferro e della calce. Le ricette più o meno sopraccaricate di cose inutili, che si seguono nelle manifatture, prescrivono tutte il verderame e l'acido solforico o il solfato di rame. Quantunque il vantaggio di queste dissoluzioni di rame sia ben noto nelle riserve, siccome questo metallo fissa certi principj colorati, così la sua applicazione sulle tele ha degli inconvenienti, quando la tintura in turchino dev'esser preceduta da alcune altre operazioni di tintura. Sarebbe stato dunque importante di poterlo rimpiazzare in queste circostanze. Le proprietà note del solfato di zinco, e sopra tutto quella ch' esso ha di non agire come mordente, sembrerebbero renderlo atto a quest'oggetto; nondimeno esso non serve che imperfettissimamente. Se si mettono in una tina d' endaco tre pezzi di tela, uno che non abbia ricevuto alcuna preparazione, l' altro impregnato di solfato di zinco, il terzo impregnato di solfato di rame; il primo sorte verde dalla tina: lavato ed esposto all' aria, prende un turchino la cui intensità dipende dalla forza della tina, e dal tempo ch' esso vi è rimasto; il secondo sorte egualmente verde, ma il lavacro toglie quasi tutto l' endaco disossidato ch' era alla sua superficie, non ritiene ch' una leggera tintura turchina; infine l'ultimo sorte turchino dalla tina e diventa di nuovo bianco colla lavatura. Si vede che il solfato di zinco decomposto dalla calce, che tiene in dissoluzione l'endaco disossidato, ha potuto effettivamente preservare in gran par-

te la tela dal contatto dell' endaco disciolto, e che l' effetto è stato più completo col solfato di rame perchè al momento in cui la decomposizione di questo sale aveva luogo, l' endaco precipitato dalla sua dissoluzione si è ossidato a spese dell' ossido di rame, e non ha potuto così fissarsi sulla tela. Questa osservazione dee far sentire di qual importanza sia il non impiegare che del solfato di ferro, affatto spogliato di solfato di rame per preparar le tine dei colori turchini.

Proust, che l' interesse della scienza ha reso sì severo rispetto agli altri, non troverà nella mia opposizione, ch' un motivo simile al suo. Mi sembra ch' egli siasi ingannato avanzando che la potassa caustica o saturata discioglie l' idrato di rame. La potassa saturata o il carbonato di potassa ha solo questa proprietà: questo carbonato forma, coll' ossido di rame, un sal triplo la cui cristallizzazione, le cui proprietà e le cui proporzioni sono state descritte da Chenevix (1). Rispetto alla potassa caustica, Vauquelin aveva fatto vedere (2), prima del lavoro di Proust, ch' essa non può disciogliere l'ossido di rame, al meno al grado d' ossidazione in cui si trova nel muriato verde, nè può disciogliere il nitrato ed il solfato di rame. L' analisi dell' ottone gli aveva parimenti dato luogo di verificare che i colori turchino e verde sono comunicati accidentalmente all' ossido di rame, naturalmente bruno.

(1) Trans. philos. 1802.
(2) Ann. de Chim. tom. XXVIII.

La maggior parte delle dissoluzioni di ferro, mi hanno dato dei sali con eccesso d' ossido, tanto per mezzo dell' azione degli alcali, quanto per mezzo di quella dell' acqua, ossia per via della precipitazione spontanea. Per assicurarmi della natura di questi precipitati, io mi sono servito dei metodi analoghi a quelli che ho già descritti, e queste sperienze sono troppo semplici perchè io insista sopra le particolarità. In generale, i precipitati delle dissoluzioni ossidatissime, come son quelle del solfato rosso, del nitrato fatto con gran rapidità, e dell' ossalato ossidatissimo, non ritengono acido, o soltanto una picciolissima quantità. I precipitati delle dissoluzioni poco ossidate, sono al contrario, quasi sempre dei sali con eccesso d' ossido. Nei primi di color rosso dell' ossido domina; i secondi si colorano in diverse gradazioni di giallo. La potassa toglie l' acido a questi sali, e li priva del loro colore, lasciando a nudo l' ossido nero di ferro in questi ultimi, e l' ossido rosso nei primi. Non convien attenersi al colore dei precipitati per giudicare dello stato d' ossidazione del metallo in queste dissoluzioni. Nella fabbricazione delle tele dipinte, per ottener il colore chiamato giallo di ruggine, s' impiega del solfato verde di ferro, o meglio ancora dell' acetato poco ossidato, formato dalla decomposizione dall' acetato di piombo per mezzo del solfato di ferro. Il sale con eccesso d' ossido che si forma sulla tela, ha un color giallo aggradevole che si appanna col contatto degli alcali declinando al bigio, poi diviene rosso esponendolo all' aria: quest' effetto dell' alcali è dovuto all' ossido

nero, in quantochè questo privato dall' alcali d' una parte dell' acido che satura, sembra a principio, sotto il suo color naturale, il quale s' approssima al rosso a misura che il metallo si ossida per via del contatto dell' aria. Non si dee adunque attribuire ad una disossidazione, come pensa Roard (1), il passaggio del color giallo delle macchie di ruggine al nero, in forza dell' azion delle liscive concentratissime.

Quanto ho detto fin qui fa vedere che la quantità d' acido, ritenuta dal metallo, modifica le gradazioni di colore, e vi contribuisce collo stato d' ossidazione del ferro, di cui Chaptal ha così bene fatto sentire l' influenza nella tintura gialla (2).

L' ossalato di ferro, osservato da Bergman, è un ossalato con eccesso d' ossido, nel quale l' ossido è nero. Facendo agire l' acido ossalico sulla limatura di ferro, si forma dell' ossalato con eccesso d' ossido, e si ottiene una dissoluzione di ferro la quale, per prolungata che sia l' operazione, è sempre acida. Quest' ossalato acidulo di ferro cristallizza in prismi romboidali schiacciati, inalterabili all' aria. Se si mette nell' acido ossalico, dell' ossido di ferro recentemente precipitato da una dissoluzione poco ossidata, si forma molto ossalato con eccesso d'ossido, e quando non si è impiegato che all' incirca la quantità d' ossido necessaria per saturar l' acido, s' ottiene un ossalato neutro di ferro ch' è solubile, ed è

(1) Ann. de Chim. tom. XL.

(2) Mém. de l' Institut, tom. III.

cui cristalli sono formati da due piramidi quadrangolari opposte base a base, e le cui sommità sono troncate. L' ossalato acidulo di potassa, messo a digerire colla limatura di ferro, produce un sal triplo descritto da Board. Ma se la quantità di ferro è maggiore di quella che potrebbe disciogliere l' acido sensibile ai reattivi nell' ossalato acidulo di potassa, il ferro, in ragion della sua massa continua a togliere dell' acido alla potassa ed il liquore dà dei segni d' alcalinità. Feltrata ed evaporata la detta dissoluzione, l' alcali libero, la cui azione non è più contrastata da quella del ferro, sottrae poscia anche esso dell' acido al metallo disciolto. Si precipita allora dell' ossido di ferro, il liquor diventa neutro, e dà col raffreddamento dei cristalli d' ossalato di potassa e di ferro, formati da lamine verdi incastrate le une sulle altre.

I fatti raccolti in queste due memorie provano, indipendentemente dalle conseguenze particolari che ho tratte da molti tra essi, la generalità di questo principio: se si decompone una combinazion metallica si fa una divisione dell' acido in ragione dell' energia della sostanza impiegata, e da ciò hanno origine i sali con eccesso d' ossido. Le proporzioni di questi composti sono, come negl' altri fenomeni chimici, il risultato della quantità differente delle sostanze che si sono messe in azione, e delle altre condizioni dell' esperienza le quali, talvolta, determinano delle proporzioni fisse.

APPENDICE

SULLE SOSTANZE VEGETABILI

E SULLE SOSTANZE ANIMALI

I prodotti della vegetazione sono composti delle stesse sostanze di cui abbiamo osservato l'azion chimica, ma soprattutto di quelle la cui elasticità non può spiegarsi in forza delle combinazioni ch' esse formano. Questa composizione li rende soggetti a subir facilmente dei cangiamenti (188) non solamente per l'azion delle altre sostanze, ma ancora per l' azion reciproca dei loro propri elementi e per le variazioni di temperatura.

Nondimeno la formazione loro ed i cangiamenti spontanei che subiscono, non suppongono ne' altre affinità, ne' altri principj d' azion se non quelli che producono gl' effetti chimici. Dobbiamo esserne di ciò tanto più persuasi quantochè si possono formare delle sostanze d' una natura

vegetabile, come sono l'acido ossalico, l'ossalato acidulo di potassa, l'acido malico, l'acido acetico, sostanze che sono assolutamente simili alle produzioni vegetabili naturali. Ciò mostra che nell'elaboratorio chimico non s'impiegano mezzi differenti da quelli che la natura impiega: si riuniscono soltanto le circostanze che favoriscono l'esercizio di quelle proprietà che sono distribuite in ciascuna sostanza. La natura non ha la sua potenza che da queste proprietà eterne. Le mire particolari che prestate le vengono, i mezzi che in essa si suppongono, non fanno che allontanare l'osservazione dalle vere cause alle quali se ne sostituiscono d'immaginarie, il cui prestigio è tanto maggiore quanto più s'involgono di nubi tenebrose.

Se il chimico non può riunire le circostanze necessarie ad una produzione, se nemmen le conosce, dee confortarlo però il gran numero di combinazioni che non si formano che per opera dell'industria sua. L'alcool, l'etere, l'olio animale rettificato, la calce, la barite, ec. non possono rinvenirsi tra le produzioni naturali.

Anche quando le cause di tali produzioni non possono essere conosciute, rimane il vantaggio alla chimica di riconoscere la successione dei cangiamenti che in esse si operano; la filiazione delle sostanze che servono alla loro formazione reciproca e l'influenza delle circostanze che possono

favorirla od impedirla. La chimica cerca l' analogia che si trova tra ciascuno di questi oggetti, e tra gli altri ancora che possono essere sottomessi ad un' analisi rigorosa. Essa offre delle congetture sui mezzi che possono venirci da un tal risultato. Essa li paragona con quelli di cui apprese a far uso in altre circostanze, e prepara per tal via i dati ulteriori dell' osservazione, che debbono rettificare i primi tentativi, atti a dare delle altre indicazioni, e ad estendere successivamente i limiti dell' arte.

Egli è in tal guisa che la chimica, in questi ultimi tempi, è stata applicata ai fenomeni della vegetazione. Essa è già pervenuta a delle conclusioni importanti le quali, collegandosi collo studio sull' organizzazione, ch' è stato coltivato con egual successo, compongono quella bella parte della fisica che chiamasi fisiologia vegetabile.

Io presenterò qui un ristretto, o piuttosto farò alcuni cenni delle cognizioni che la chimica ha offerte sopra quest' oggetto ancora nuovo. Mi sarebbe difficile il soffermarmi sopra opinioni che fossero bene stabilite, ed io non m' impegnerò nelle discussioni ch' esse esigerebbero. Non ho per iscopo che di comparare i prodotti della vegetazione e le forze che vi sono messe in azione colle altre sostanze e colle altre cause dei fenomeni chimici. Debbo innoltre confessare che queste ricerche m' hanno poco occupato. Si dovrà

quindi riguardare come delle opinioni necessariamente congetturali per se stesse, e poco approfondate dal loro autore, il picciolo numero d'idee ch'io vado a presentare.

Dopo un abbozzo dei fenomeni della vegetazione, cóminciando dalla germinazione che apre la scena, io passerò a considerare le differenze di composizione che distinguono le sostanze vegetabili, i cangiamenti ch'esse provano in forza della loro azione reciproca, non men che in forza delle altre sostanze, e delle variazioni di temperatura.

Senebier e Hubert hanno osservato che le sementi non potevano germogliare nel gas azoto e nel gas idrogeno (1); ma esse germogliano nel gas ossigeno (ed allora si produce dell'acido carbonico) o nel miscuglio del gas ossigeno, tanto col gas azoto quanto col gas idrogeno. In quest'ultimo miscuglio, il gas idrogeno prende anch'esso del carbonio e si cangia in idrogeno ossicarburato; di modo che allora non è l'acido carbonico che si forma, ma una combinazione ternaria d'idrogeno, di carbonio e d'ossigeno (287).

Gough (2) e Rollo (3) hanno pure provato

(1) Mém. sur la Germin. Phys. végét. tom. III.
(2) Bibl. Brit. tom. XI.
(3) Ann. de Chim. tom. XXV.

che la germinazione non può aver luogo senza il contatto del gas ossigeno, e le sperienze di Voodhouse (1) confermano questo risultato. I due primi hanno osservato che per mezzo di questa produzione d'acido carbonico, le sostanze cereali divenivano zuccherose, come si vede ne' grani germogliati. Gough ha particolarmente notato che quando quest' effetto della germinazione non aveva luogo, per la mancanza dell' ossigeno, si svolgeva del gas infiammabile e dell'acido carbonico, della semente umettata che entrava in putrefazione, e che con ciò perdeva la proprietà di germogliare; che quest' effetto era tanto più pronto, quanto più la temperatura era elevata, e che le sementi differivano per la disposizione a putrefarsi, di modo che in forza di ciò le une perdono molto più facilmente delle altre, la facoltà di germogliare. Ma l' uno e l' altro poi hanno creduto che questo gas ossigeno servisse in parte a formare l' acido carbonico, e che in parte entrasse nella composizione della sostanza zuccherosa.

Teodoro di Saussure ha provato che l' acido carbonico, ch' è prodotto nella germinazione, è dovuto alla combinazione del gas ossigeno pel cui contatto essa si opera, poichè il volume del

(1) Ann. de Chim. tom. XLIII.

gas non viene sensibilmente alterato, e poichè l' ossigeno che, dopo ciò, manca nell' aria che resta, equivale alla porzione che ha dovuto entrare nella composizione del detto acido carbonico (1).

Risulta da quanto precede, che nella germinazione, o nel cominciamento della vegetazione, si produce dell'acido carbonico, il cui carbonio è dovuto alla semenza, e l'ossigeno all' atmosfera, che dev' essere in contatto con essa; per tal via si trova formata nella semenza una sostanza zuccherosa, che dee servire ai progressi della vegetazione, nella quale sostanza però non ha alcuna parte l'ossigeno ch'entra in combinazione.

Alcune semenze, i piselli per esempio, possono provare un cominciamento di germinazione sotto l' acqua e senza il contatto dell' aria: si svolge allora dell'acido carbonico, che proviene totalmente dalla loro sostanza; ma la germinazione cessa tosto di far de'progressi, e la putrefazione vi si stabilisce.

Senebier paragona questo primo atto della germinazione alla fermentazione. Io non sono del parere di questo dotto fisico, s' egli fa il paragone colla fermentazione vinosa. Perchè questa abbia luogo, la sostanza zuccherosa dev' essere

(1) Journ. de Phys. an VI an VII.

formata, e ciò è così vero, che le semenze cereali non diventano fermentiscibili se non in quanto sono divenute zuccherose colla germinazione, i cui effetti differenti debbono precedere quelli ch'essa produce: egli è per mezzo dell'azione del gas ossigeno che la semenza dee sbarazzarsi del suo carbonio nella germinazione, ed è, come vedremo in forza dell'azione del fermento sulla sostanza zuccherosa, che l'acido carbonico vien prodotto nella fermentazione vinosa.

Quando la semenza ha germogliato e che la pianta vegeta, i fenomeni sono differenti: la luce diventa necessaria alla pianta senza la quale diventa squallida, la sostanza verde non viene formata, o almeno formata non viene che in un picciolissimo numero di circostanze.

Si trova, nelle osservazioni, dei risultati differenti sopra gli effetti che sono prodotti nella vegetazione, al sole e all'ombra; nondimeno i fisiologi mi sembrano d'accordo sugli effetti della privazion della luce. L'aria, nella quale allora si opera la vegetazione, viene viziata, di modo che la proporzione d'ossigeno vi diminuisce, come ha fatto vedere Inghenouse; e T. Saussure ha provato che quest'effetto dipendeva dall'essere stata impiegata una porzione del suo ossigeno dell'aria a produrre dell'acido carbonico che non era decomposto in questa circostanza.

Si ammette in generale, dopo che Priestley ha

aperto la carriera a questo genere d'osservazioni, che l'aria nella quale si opera la vegetazione coll'influenza della luce, riceve una maggior proporzione d'ossigeno; ma la maggior parte delle osservazioni sono state fatte, tenendo le piante sott' acqua, ed allora l'effetto che la luce produce sull'acqua, può essere confuso con quello che proviene dalla pianta.

Rumford ha fatto vedere (1) che la seta cruda, il cotone e delle altre sostanze ancora, venendo esposte nell' acqua e alla luce, cagionavano lo svolgimento d'una certa quantità di gas ossigeno, quantunque lentamente, e specialmente quando v' era produzione di materia verde e di animali microscopici. Ora, quest'ultima circostanza basta perchè abbia luogo uno svolgimento di gas ossigeno. Woodhouse risponde che le piante lo danno troppo prontamente per attribuirlo a questa causa, nondimeno è probabile ch' essa abbia contribuito ai prodotti che si sono ottenuti, senza diffidare di questa sorgente d' errore.

Senebier ha provato che le piante che sono state esposte al sole nell' acqua che ha subito l' ebollizione, non danno gas ossigeno. Questa osservazione fa vedere che il gas ossigeno, che si svolge dai vegetabili collocati nell' acqua, non dev' essere attribuito alla sola pianta. Non per

(1) Trans. Phylos. 1787.

questo si potrebbe concludere che non se ne svolgesse perchè l' acqua privata di gas ossigeno, potrebbe ritenere quello che dalla pianta provenisse. Spallanzani ha pure osservato che gli effetti della vegetazione sull' aria variavano, sì collocando le piante nell' acqua, come tenendole nell' aria. Non ha ottenuto una dilatazione di aria che con alcune piante, ed allora essa aveva acquistato maggior copia d' ossigeno (1). Si è conosciuta una causa di questa differenza, e si è verificato che la proporzione del gas ossigeno è costantemente accresciuta nell' aria in cui si fa la vegetazione, coll'esposizione alla luce, allorchè l'aria o l' acqua sulla quale si trova la pianta, contengono dell' acido carbonico; ma che mutando condizioni, i risultati sono differenti.

Dobbiamo a Senebier l' importante scoperta della decomposizione dell' acido carbonico per mezzo della vegetazione, e dello svolgimento dell' ossigeno che ne proviene. Si apprese da ciò qual è l' origine del carbonio che si fissa nelle piante, allorchè crescono nell' acqua e son isolate da tutte le sostanze che potrebbero somministrarne loro immediatamente. T. Saussure ha determinato le circostanze di questa decomposizione con delle sperienze esattissime, fatte sui piselli. Egli ha fatto vedere che l'acido carbonico era decomposto, e che la proporzione del gas ossigeno veniva aumentata nell' aria; ma che, senza l' acido carbo-

(1) Journ. de Phys. an VI.

nico, lo stato dell'aria nel quale si faceva la vegetazione, non provava alcun cangiamento a contatto della luce, e che nell' oscurità, essa perdeva dell'ossigeno in ragione dell' acido carbonico che si formava, il quale però non provava decomposizione, di modo che la proporzione dell' ossigeno andava allora diminuendo.

Si potrebbe concludere da quest' ultime osservazioni, se le piante esercitavano tutte un' azione uniforme, che l' aria non acquista una proporzione maggiore d' ossigeno in forza dell' azione della luce che per mezzo della decomposizione dell' acido carbonico che si trova nell' aria o nell' acqua, colla quale le foglie sono immediatamente in contatto. Questa conclusione non infirma per nulla la decomposizione dell' acqua ch' è fondata sopra delle altre sperienze.

I vegetabili contengono tutti più o meno delle sostanze oleose e resinose; la stessa parte colorante, ch' è prodotta nei vegetabili esposti alla luce nell' acqua pura, ha un carattere resinoso. Ora, ciascuna sostanza resinosa e oleosa ha, nella sua composizione, una proporzion d' idrogeno molto maggiore dell' acqua, poichè l' acqua è in parte il risultato della combustione di tale sostanza, vale a dire della sua nuova combinazione che forma coll' ossigeno: conviene perciò adunque che vi sia stata parimenti una decomposizione d' acqua per dar origine alle

sostanze d' un carattere resinoso, allorchè la vegetazione si è fatta senza il concorso delle sostanze straniere.

Saussure ha osservato che dei piselli vegetavano nell'aria atmosferica, contenuta in uno spazio isolato, sia che quest'aria venisse presa nello stato naturale sia ch' essa antecedentemente venisse lavata con dell'acqua di calce senza che il suo volume diminuisse e che la sua purezza ne venisse alterata. Nondimeno allorchè egli ha lasciato della calce nell'apparato, questa tolse all' aria dell'acido carbonico e la vegetazione ha cessato. Egli conclude da ciò, che allora si forma realmente un pò d' acido carbonico, quantunque non si possa rilevare coll'esame dell'aria, ma che viene ripreso e decomposto di nuovo dal vegetabile e che senza questa decomposizione successiva, la vegetazione non può sussistere.

Lungi però che si possa inferire che l' acqua non venga decomposta nello stesso tempo, mi sembra che questa stessa osservazione provi anzi il contrario; poichè l' aria atmosferica non ha cangiato di stato, e nondimeno il termine medio dell'accrescimento che ciascuna picciola pianta ha preso durante lo spazio di dieci giorni, è stata di otto grani, che non possono essere attribuiti al carbonio, o alla decomposizione dell' acido carbonico e si sono formate delle parti verdi. Convien adunque che vi sia stata decom-

posizione d' acqua, e che l' ossigeno di questa sia entrato in una combinazione, mentre il suo idrogeno si è fissato in un' altra.

Contuttociò v' è stata produzione e decomposizione dell' acido carbonico, ma in maniera che quello che si è formato, non ha fatto che compensare quello ch' è stato decomposto: se questi due effetti non possono essere prodotti, il vegetabile perisce.

Si dee concludere da ciò, che nel caso dell' osservazione precedente, l' accrescimento che riceve il vegetabile è dovuto particolarmente alla decomposizione dell' acqua; ma che questa decomposizione non ha luogo, se non si fa nello stesso tempo una decomposizione d' acido carbonico in una parte del vegetabile, mentre un' altra parte dà del carbonio per produrre questo stesso acido.

Mi sembra adunque verisimile che, secondo la spiegazione che ha data Fourcroy, nell' *Encyclopédie méthodique*, l' azion del carbonio sull' idrogeno, concorra alla decomposizione dell' acqua e dell' acido carbonico, e ch' essa sia necessaria perchè questa doppia decomposizione possa operarsi: è perciò che un solfuro decompone l' acqua la quale resisterebbe all' azion separata del solfo e dell' alcali che lo compongono.

E' egli forse all' acido carbonico che si trova in picciola quantità nel succhio del vegetabile,

che attribuir si debba quello che serve immediatamente al mantenimento ed all' aumento della sostanza vegetabile? Le sperienze di Saussure indicano tutto al contrario; poichè il ramo d'una pianta ch' era in terra, non ha presentato cosa diversa da quella dei piselli che crescono nell' acqua. Il succhio ha subito delle elaborazioni moltiplicate; avanti di formare il succo proprio che ricevono le foglie: è appunto questo succo che dovrebbe venir esaminato sotto questo punto di vista.

Mi sembra adunque che le osservazioni che sono state fatte fin quì, provino che l' acido carbonico e l'acqua vengono decomposti in forza dell' azion della luce e dell' azion reciproca del carbonio e dell' idrogeno; che questa decomposizione si compie nella foglia esposta al sole; che spesso si sviluppa l' ossigeno, e che talvolta esso rimane in combinazione: s' ignora ancora però a quale stato di combinazioni l' acido carbonico e l' acqua fossero pervenuti nella foglia in cui la loro decomposizione finisce.

Le sperienze che si sono fatte provano bene che l' acido carbonico può servire all' accrescimento dei vegetabili, e che una certa proporzione favorisce quest' effetto; ma esse sono state tutte eseguite tenendo le piante o le loro radici nell' acqua pura, o in acqua che non conteneva che dell' acido carbonico. Si è pure os-

servato l' azion dell' aria atmosferica sopra gl' ingrassi, e si è veduto ch'essi formavano dell'acido carbonico, ma queste osservazioni non provano che le radici dei vegetabili non ricevano che dell' acido carbonico, quando crescono in aria aperta.

Hassenfratz aveva preteso che le sostanze che favoriscono la vegetazione vi contribuiscono, in quanto che esse vi somministravano del carbonio reso solubile, e Kirwan ha adottato tale opinione. Da un altro lato Senebier, che aveva fatto vedere che l' acido carbonico bastava per alimentare la vegetazione, e che aveva provato che l' acqua di concime produceva dei cattivi effetti, ha concluso che tutto il carbone che si accumula nei vegetabili proveniva dall' acido carbonico ch' essi ricevono dall' atmosfera e dall' acqua o che è prodotto dagl' ingrassi.

Tale conclusione è forse un pò troppo generale o troppo prematura: mi sembra che faccia d' uopo delle sperienze più moltiplicate e più rigorose per provare che tutte le sostanze che favoriscono la vegetazione come ingrassi, non servano che a produrre dell' acido carbonico. Si sa anzi che molte sostanze coloranti penetrano al di là delle radici, senza aver perduto la loro qualità, e che per conseguenza delle sostanze che contengono del carbone, possono giugnere nelle piante e somministrare ad esse della nutri-

zione, senza passare per lo stato d'acido carbonico. L'osservazione di Saussure, che ho citata, sembra provare che l'acido carbonico che ha potuto entrare nel vegetabile per mezzo delle radici, non sia quello che vien decomposto nelle foglie.

Comunque sia, i vegetabili che crescono e si succedono sopra ai terreni assai inclinati in cui gli animali non possono portar de' principj di produzione, e che provano anche per lo scolamento delle acque pluviali, una perdita di sostanze formate dalla vegetazione, non possono ricevere il carbonio e l'idrogeno loro, che dalla decomposizione dell' acido carbonico e dell' acqua, sia che la vegetazione produca immediatamente tale decomposizione, sia che le sostanze che ne sono a principio risultate, si trovino passate in altre combinazioni ed abbiano servito come ingrasso all' ultima vegetazione.

Quantunque l' azoto debba essere riguardato come un elemento proprio delle sostanze animali, e ch' esso serva a dar loro un carattere distintivo, egli è nondimeno indubitabile ch' esso entra nella composizione di molte parti de' vegetabili, anche quando essi non debbano il loro accrescimento che alla decomposizione dell'acqua e dell' acido carbonico: così Rouelle ha fatto vedere che quando si esponeva al fuoco il succo espresso delle piante erbacee, la fecola che si

coagula per l'azione del calore, non men che per quella dell'alcool, contiene una sostanza che ha le proprietà delle sostanze animali. Sembra però che avvenga specialmente quando le piante s'approssimano alla maturità, che l'azoto vi si fissi, e che la luce sia favorevole alla sua produzione; poichè, secondo l'osservazione di Proust, le piante intisichite o squallide ne contengono molto meno di quelle che sono divenute verdi (1).

Non si sa come quest'azoto penetri nei vegetabili, per entrare nella loro composizione; ma può essere introdotto coll'acqua, che ne tiene sempre in dissoluzione, e che viene assorbita in così grande quantità nella vegetazione. Non mi sembra cosa fondata il riguardar l'azoto come unito necessariamente all'acido carbonico; questo ne può essere intieramente spogliato, quantunque favorisca lo svolgimento dell'azoto dall'acqua che ne contiene, allorchè si combina con essa.

Le osservazioni che sono state fatte sulle terre che si trovano nei vegetabili, provano ch'esse sono in molto maggior copia nelle piante erbacee e che nelle legnose, e in queste più che negli alberi. Le sperienze che Saussure ha fatto sulle ceneri delle piante che hanno vegetato sulle cime di alcune montagne, in terreni differenti (2),

(1) Journ. de phys. t. LXI pag. 107.
(2) Ibid. t. LII.

mi sembrano provare per le analogie ch' egli ha osservate tra le parti delle terre sulle quali le piante hanno vegetato, e quelle che compongono le ceneri di queste piante, che la magnesia, l' allumina e la silice, non sieno l' opera della vegetazione, ma che provengono dal terreno, e non si trovino ch'accidentalmente nei vegetabili. Non si potrebbe essere in dubbio che sulla terra calcarea; nondimeno l' osservazioni di Bergman e di Senebier sulla quantità che può somministrarne anche la stessa acqua di pioggia, rendono almeno probabilissima ch'essa calce sia egualmente estranea alla vegetazione: il che specialmente dee applicarsi al ferro ed al manganese che si trovano nelle ceneri. Queste terre introdotte nei vegetabili, possono distribuirvisi e contribuire agli effetti organici; ma sembra che la silice vi provi un' azion di combinazione meno forte delle altre, poichè si riduce e forma una specie di cristallizzazione nel tabasheer, come ha osservato Macie (1), e perchè essa viene spinta in gran parte all' epidermide dei giunchi e delle gramignacee come si vede dalle osservazioni di Davy (2).

In quanto ai sali che contengono un acido minerale, è pure probabile ch'essi non facciano che introdursi nei vegetabili. Si trae abbondantemente

(1) Trans. phylos. 1791.
(1) Journ. of Nichols 1789.

la soda da alcune piante che crescono sulle spiagge del mare, mentre le stesse piante non ne danno punto, allorchè hanno preso il loro accrescimento in terreni lontani dalle acque salse, e secondo un' osservazione mi ha comunicata Cels, quelle che ne danno sulle rive del mare che non sono troppo umettate, non contengono che del muriato di soda, anche quando esse crescono nell' acqua salata. Tali considerazioni mi portano a credere che la soda delle piante derivi dal muriato di soda ch' è decomposto per la riunione delle condizioni che producono questa decomposizione in altre circostanze (226).

La potassa si trova molto più generalmente nelle piante, e non si conosce ancora la sua origine. Ciò che havvi di notabile nelle osservazioni di Saussure, si è che la potassa è stata trovata in maggior proporzione nelle ceneri dei vegetabili che avevano preso il loro accrescimento in un terreno calcareo. Da un altro canto poi le piante erbacee ne contengono più di quelle che hanno un tessuto più serrato. Finattanto che si giunga ad un risultato di osservazioni più positive, io sono portato a credere che la potassa non sia l' opera della vegetazione, perchè tutti i fenomeni che presenta la vegetazione, indicano che i suoi effetti non sono dovuti che a delle cause che agiscono con lentezza, a delle forze che stanno quasi in equilibrio, di maniera che

un picciolo abbassamento di temperatura basta per sospenderle e perciò non si debbono attendere da essa dei prodotti che suppongono degli agenti energici.

Una parte dei materiali, nella vegetazione ordinaria, dee provenire dalla terra ed entrare nella composizione del succhio; ma questo, quale si trae dagli alberi, ha già subito un' operazione. Si debbono a Vauquelin delle osservazioni interessantissime sul succhio (1). Egli vi ha trovato dell'acetato di potassa e dell'acetato di calce; ed in quello di alcuni alberi, dell'acido acetico in eccesso: ma ciò si ritrova spezialmente nel succhio ch'è il primo a muoversi. Il succhio che succede, o non ne contiene, o ne contiene molto meno. Siccome Vauquelin ha ritrovato queste sostanze anche nel terriccio, così si può presumere ch' esse provengano dalla terra, come pure le altre sostanze saline, e ch' esse sieno distrutte dall' atto prolungato della vegetazione. Nondimeno i differenti succhi gli hanno presentato delle altre sostanze che non possono essere attribuite che dall' opera stessa della vegetazione: così il succhio di alcuni alberi gl' ha dato del conciame (*tannin*) e dell' acido gallico; quello della betulla contiene una quantità abbastanza considerabile di sostanza zuccherosa, e

(1) Journ. de Phys. an. VII.

niente di conciame nè d'acido gallico; tutti hanno una quantità più o meno grande di sostanza che dà dell' ammoniaca e contiene dell' azoto.

Il succhio ha preso un carattere più distinto, allorchè forma il succo proprio delle piante, come per esempio la trementina. Questo succo proprio si trova di rado nel tronco se ciò non fosse nella corteccia o nella parte che l'avvicina, ha ordinariamente un carattere particolare nelle foglie, nei frutti e nelle altre parti della pianta: esso non segue la direzion del succhio; poichè „ quando si leva una porzion della corteccia ad „ un ciriegio, la mucilaggine cola per la parte „ superiore della sezione, e quando si fa un in„ cavo in un abete, la trementina esce dalla „ picciola estremità, anche quando il ramo è „ piegato verso terra (1)".

Così i succhi che penetrano nella pianta vanno sempre cangiando di proprietà, distribuendosi nelle differenti parti del tronco, delle foglie e dei frutti.

Tali cangiamenti sono dovuti, 1.° all'azion reciproca di sostanze le quali contenendo degli elementi naturalmente elastici, provano delle modificazioni anche da cause le più leggere; esse diventano più stabili a misura che giungono ad una combinazione in cui gli elementi possono

(1) Physol. végét. tom. II.

esercitare con energia la loro azione reciproca, e subire una condensazione proporzionata; con ciò si formano delle sostanze che acquistano un' esistenza particolare, e che talvolta vengono ad isolarsi intieramente dalle altre. Per tal modo il tronco, divenuto legnoso, non s' accresce più che per mezzo di prolungamenti più pieghevoli alla sua superficie o alle sue estremità, per tal modo delle gomme o delle resine trapelano, e degli acidi o le loro combinazioni si fissano in alcune parti.

Le sostanze adunque che tendono a prendere la solidità e che sono sul punto di esistere debbono perciò venir sollecitate a formarsi, e gli elementi debbono avere una disposizione a produrre le combinazioni ove la condensazione reciproca è la maggiore.

2.° All' azione degl' organi che contribuisce particolarmente alle trasmutazioni che si operano, allorchè esse sono limitate al picciolo spazio ch'essi occupano, per esempio, debbonsi attribuire al piciuolo delle foglie ed al peduncolo dei frutti le proprietà differentissime che i succhi prendono: da ciò dipende l'utilità dell'innesto.

Quantunque l' azion degli organi sia poco nota, e che fino ad ora si sieno fatte poche sperienze che possano condurre a conoscere in che essa consista, si può non pertanto formare alcune congetture, e comparare gl' effetti a quelli la cui causa è meglio conosciuta.

Si può notare che le sostanze solide esercitano sopra i liquidi un'azione per la quale tendono a dare la loro costituzione alle sostanze che sono tenute in dissoluzione, mentre quelle che sono liquide, tendono al contrario a mantenere la liquidità di quelle che si trovano avere maggior disposizione a conservare questo stato (29).

Se quest'azione produce degli effetti considerabili nei tubi capillari, quanto tali effetti non debbono essere essi maggiori in tubi picciolissimi e moltiplicatissimi, e specialmente allorchè son essi formati di molecole che hanno poca tenacità, e che l'affinità reciproca per conseguenza poco indebolisce la tendenza alla combinazione!

I succhi che percorrono questi vasi, si trovano anch'essi composti di sostanze mobilissime nella loro composizione, e ordinariamente ne contengono di quelle la cui dissoluzione è imperfetta; di modo che sono essi latticinosi o tali che col microscopio si possono distinguere delle parti che sembrano isolate. Ora queste parti debolmente ritenute in dissoluzione, non oppongono resistenza alle forze che tendono a modificarle, e noi troveremo un esempio sorprendente di quest'azione nei fenomeni della fermentazione.

Quest'azion dei solidi concorre colla disposizione che hanno gl'elementi d'una combinazio-

ne a riunirsi nelle proporzioni in cui la loro azione reciproca produce la maggiore condensazione e cogli effetti della luce e dell' aria che hanno luogo in alcune parti, mentre delle altre sono private di questa influenza.

La semenza comincia adunque per mezzo dell' azion dell' aria, a sbarazzarsi del carbonio che si opponeva all' azion reciproca delle due sostanze di cui è principalmente composta; così si produce una materia zuccherosa, che avendo acquistato della solubilità, può esercitare un' azion sui primi elementi dei vegetabili. Quest' azion si porta sopra essi e sulla parte glutinosa; il concorso della luce diventa necessario, e si forma continuamente dell' acido carbonico, che in appresso si decompone reciprocamente coll' acqua. L' ossigeno, il carbonio, l' idrogeno e l' azoto si distribuiscono in maniera che uno di questi elementi domina spesso in uno dei prodotti, mentre che un altro dà il suo carattere ad un altro composto. Alcune sostanze si formano al contrario conservando un equilibrio d' azione tra i loro elementi, cioè a dire uno stato neutro.

I cangiamenti che si operano nei frutti sono indipendenti dalla vegetazione. Inghenousz ha osservato ch' essi deteriorano l' aria; producono l' acido carbonico anche quando sono esposti alla luce.

Sembra adunque ch' essi provano un cang-

mento analogo a quello che produce la germinazione nelle semenze: perdono una parte del loro carbonio e perciò il loro succo diventa zuccheroso di acerbo che era prima per opera della vegetazione. I petali e le foglie che degenerano, formano anch' essi dell' acido carbonico, ma allora si opera un' altra specie di decomposizione.

I prodotti della vegetazione son differenti dagli elementi che li compongono, secondo le loro proporzioni e secondo le qualità dominanti che possono conservare ed imprimere ai detti prodotti. Negli uni, le proprietà dell' ossigeno danno ad essi il loro carattere; questi sono gli acidi: negli altri, sono le proprietà dell' idrogeno quelle che danno il carattere: gli oli e le resine ne offrono un esempio. Degli altri debbono le loro proprietà caratteristiche all' azoto.

Tali sostanze, in quanto alle proprietà, s' approssimano alle sostanze animali e si putrefanno come esse. Molti di essi prodotti si trovano in uno stato di combinazione che non lascia scorgere alcuna superiorità in uno dei loro elementi: talmentechè sembrano provarvi all' incirca una saturazione completa. In questa classe si trovano le sostanze gommose, l' amido ed il zucchero.

Niuna classe di dette sostanze, di cui si possono formare parecchie suddivisioni, stabilite sopra differenze più o meno sensibili può esistere

senza la riunione dell' ossigeno, dell' idrogeno e del carbonio: havvene alcune soltanto, quali sono, a cagion d' esempio, il zucchero, l' amido e la gomma, che non contengono azoto; ma questo però si trova in proporzione più o meno grande nelle altre, ed anche in alcuni acidi. Abbiamo veduto che l'acido tartaroso ne conteneva (327), e risulta dalle osservazioni di Proust, che havvene pure una certa quantità nell' acido acetico (1).

Non si può rigorosamente concludere dalle proprietà caratteristiche d' una sostanza vegetabile ch' essa contenga una maggior proporzione di un elemento che un' altra, nella quale le proprietà degli elementi si trovano in uno stato di neutralizzazione, poichè se l' idrogeno fosse per esempio in una certa quantità, produrrebbe una maggiore saturazione di ossigeno che non farebbe il carbonio, come si è veduto dalla comparazione dell' acido carbonico e dell' acqua (262).

Egli è difficile di assicurare il proprio giudizio sui risultati delle analisi che sono state fatte fino ad ora. Perciò sarebbe desiderabile che i chimici rivolgessero la loro attenzione su questo oggetto ed usassero quelle cure stesse con cui pervenuti sono a determinare la composizione delle sostanze minerali. Il carbonio e l' azoto possono venir

(1) Journ. de Phys. tom. LVI.

calcolati con esattezza; non così però rispetto all' ossigeno e all' idrogeno.

Il Zucchero, secondo Lavoisier, contiene 84 parti d'ossigeno, 28 di carbonio ed 8 d'idrogeno. Egli ha negletto in questo computo, il carbonio ch' entra nella composizione dell' acido carbonico e del gas idrogeno ossi-carburato, che si svolgono nell' analisi del zucchero, il quale carbonio venendo compreso in tal computo, ho osservato che la quantità sua dovrebbe essere portata a 0,33 all' incirca; ma siccome il carbone ritiene dell' idrogeno, così mi sembra che il computo di Lavoisier possa essere ammesso come un' approssimazione soddisfacente. Fourcroy e Vauquelin hanno trovato che 100 parti di gomma contengono 23,08 di carbonio, 11,54 d'idrogeno e 65,38 d'ossigeno (1). Eglino attribuiscono a 100 parti d'acido ossalico, 77 parti d'ossigeno, 13 di carbonio e 10 d' idrogeno. Mi sia permesso d'indicare qualche mio dubbio su quest' ultima analisi. Il zucchero passando allo stato acido dev' essere privato d'una porzione del suo idrogeno, in forza dell' azione dell' acido, poichè l'idrogeno è quello che si combina di preferenza coll'ossigeno, specialmente quando la combinazione non prende lo stato elastico, ciò che facilmente si vede nell' azion dell'acido muriatico

(1) Syst. des Conn. chim. tom. VII.

ossigenato, che produce sullo zucchero gli effetti d'una leggera combustione. Ora il zucchero non ha, secondo l'analisi di Lavoisier ch'eglino ammettono, e i cui risultati mi sembrano molto approssimarsi alla realtà, se non 0,08 d'idrogeno.

Comunque sia, si vede dall'analisi che ho quì citata che gli acidi meno energici dell'acido ossalico, non debbono avere una proporzion maggiore d'ossigeno del zucchero e della gomma, quantunque questi non abbiano alcuna proprietà acida.

Non si possono dedurre la solidità o la mollezza, la solubilità o l'insolubilità delle sostanze vegetabili, da quelle delle parti che le compongono, perchè la condensazione che subita viene dai loro elementi elastici varia in riguardo a ciò abbastanza, in forza delle proporzioni, per cangiare le loro disposizioni.

Perciò una maggior quantità di terra, non è la cagione della maggiore solidità: le piante erbacee danno molto maggior copia di ceneri che i legni duri. La quantità di carbonio non corrisponde egualmente alla maggior durezza. I legni non danno all'incirca che un quinto del loro peso in carbone (1), mentre il zucchero e la gomma ne lasciano molto più, e che quello della

(1) Proust, Journ. de Phys. an. VIII. Elém. de l'art. de la Teinture tom. I.

galla, passa il terzo del suo peso. Chaptal nota che la fecola che si fa digerire coll'acido nitrico, prende delle proprietà le quali la ravvicinano alle sostanze legnose; che l'inviluppo cellulare, ch' è coperto immediatamente dall' epidermide nei vegetabili, prende un carattere legnoso per l'azione dell'aria, e che gli alberi acquistano una grande durezza, allorchè si spogliano della loro corteccia (1): egli attribuisce la maggiore solidità acquistata in queste circostanze alla combinazion dell' ossigeno. Tamesson ha confermato queste congetture cogli effetti che l' acido nitrico produce sull' amido (2). In fatti, il legno dà molto acido nella sua distillazione. Quest' ossidazione è analoga a quella dell' endaco, che acquista dell' insolubilità colla combinazione sua coll' ossigeno, e che si lascia disciogliere dagli alcali tosto che n' è privo.

Le sostanze che si confondono sotto il nome di estratto, provano dei cangiamenti rapidi per l' azione dell' aria, per quella dell' acqua e dell' alcool, e per mezzo del calore che si fa subire alla loro dissoluzione, come si vede nell' eccellente analisi della china, che dobbiamo a Fourcroy (3). Questi differenti mezzi producono fa-

(1) Elem. de Chim. tom. III.
(2) Bibl. Brit. t. VIII.
(3) Ann. de Chim. t. VIII et IX.

cilmente delle separazioni e delle nuove combinazioni, che non esistevano punto; di modo che vi vuole molta circospezione per poter concludere dai prodotti che si ottengono con tali mezzi, qual sia lo stato naturale della sostanza che si esamina.

Gli oli volatili acquistano, coll'azione dell'aria, le proprietà delle resine, e perdono la loro volatilità, o sia perchè l'ossigeno vi si combina, o sia principalmente perchè la porzione d'idrogeno, che vi è meno fortemente ritenuta, si separa e forma dell'acqua. Si produce però fra alcune sostanze un'azion viva che ne cangia prontamente le proprietà, e che merita un'attenzione particolare, pei lumi ch'essa può diffondere sull'azion reciproca delle sostanze vegetabili, anche in altre circostanze, e sui metodi d'una delle arti le più utili alla società: voglio dire la fermentazion vinosa di cui ora vado a parlare.

La teoria di questa fermentazione dee determinare quali sieno le sostanze che sono necessarie perchè essa possa stabilirsi, quali i risultati dell'azion mutua di queste sostanze ed in che essa consista.

I chimici non si sono per lungo tempo limitati che ad osservare le apparenze della fermentazione vinosa; eglino non hanno creduto di scorgere in essa se non un movimento intestino che attenuava, spezzava le parti grossiere, svol-

geva il calore, e vi cangiava lo stato del flogisto; eglino negligevano il primo oggetto che doveva precedere i ragionamenti, i dati cioè delle sostanze la cui azione reciproca produce la fermentazione; oppure se ammettevano un fermento, se talvolta anche abusavano dell' idea di esso fermento, non consideravano, in questo intermezzo che la causa eccitatrice del movimento intestino; ma eglino lo lasciavano indeterminato.

I progressi del metodo, fecero cercare qual fosse la sostanza che doveva portare la sua azione sulla materia zuccherosa, che si riconosce in quella che subisce la fermentazione. Le sperienze sembrarono indicare che essa fosse un acido. Questa fu l' opinione a cui furono condotti Henri e Bullion. Quest' ultimo nondimeno s' accorse che abbisognava un' altra sostanza intermediaria di cui non ne conobbe la natura.

Fabbroni riportò il premio proposto nel 1785 dall' accademia economica di Firenze. Egli stabilì (1) che il succo espresso dalle uve depone un sedimento; che questo sedimento forma un quinto del volume del liquido; che quando la fermentazione è terminata, si trova esso diminuito d' un terzo nel suo volume apparente, e che ad una temperatura bassa, il succo si chiarifica intieramente, deponendo questa so-

(1) Dell' arte di fare il vino. Firenze 1790.

stanza: contuttociò esso ne ritiene in dissoluzione, e può ancora fermentare ad una temperatura conveniente.

Egli è giunto a separare perfettamente il sedimento con delle feltrazioni ripetute, attraverso delle carte dense e fine; ma egli avverte che ha avuto prima la cura di renderlo più glutinoso, per mezzo d' un forte calore, a cui lo espose per qualche istante. Il mosto così preparato, non può fermentare, ma il sedimento mescolato ad una sostanza fermentiscibile, la fa entrare in fermentazione.

Se si mette del mosto al fuoco, appena è giunto ad un grado medio, tra il ghiaccio e l'acqua bollente, diventa come una materia quasi coagulata, e il sedimento si separa sotto la forma di spuma.

Altre sperienze di Fabbroni provano che la parte glutinosa del frumento, produce, tanto sul mosto privato del suo sedimento, quanto sopra una preparazione artificiale, lo stesso effetto che il sedimento del mosto, fuor che la fermentazione si stabilisce più lentamente ed esige una temperatura più elevata, ed il concorso del tartaro. Egli fa vedere che le foglie ed il loro succo possono pure servire, perchè vi si trova in esse una sostanza simile alla parte glutinosa, ma liquida, come lo ha provato Hilario Rouelle. Egli ha osservato che i fiori di sambuco pote-

vano eccitare la fermentazione in ragione della medesima sostanza ch' essi pure contengono.

„ Ciò che concorre specialmente, dice Fab-
„ broni, a provare che il pronto movimento
„ della fermentazione è dovuto a questa sostan-
„ za vegeto-animale, si è di veder ch' essa co-
„ stituisce principalmente la spuma del vino e
„ della birra che fermentano; sostanza nella qua-
„ le risiede la facoltà di condurre ad una pron-
„ ta fermentazione i corpi coi quali viene me-
„ scolata. Si trova in Plinio, aggiunge egli,
„ che questa facoltà non era ignota agli an-
„ tichi “.

Fabbroni non ha trovata tale proprietà di eccitare la fermentazione nella colla forte, nell' albume dell' ovo, nè nella parte indissolubile della fibra animale.

Il lavoro di Fabbroni è preceduto da un esame anatomico del grano di uva, ed egli fa vedere ch' è composto di differenti sostanze liquide, che sono separate da membrane; che egli è nelle cellule collocate tra il centro e la corteccia ove si trova principalmente la sostanza zuccherosa; che vi si formano talvolta de' piccioli cristalli zuccherosi, e che nelle membrane risiede particolarmente la sostanza vegeto-animale. Risulta da questa importante osservazione, che le uve, e Fabbroni lo applica agli altri frutti, non possono subire la fermentazione se non quando

colla pressione e la triturazione sono state confuse e mescolate le materie la cui azione reciproca produce la fermentazione.

L' opera di Fabbroni si trova ingombra di molte considerazioni che sono tratte dall' ipotesi del flogisto, e che impediscono di dedurre, nella loro semplicità, le conseguenze che offrono le sue osservazioni, e malgrado i loro risultati, egli cerca di far intervenire l' azione d' un acido che può essere talvolta un agente utile; ma che non è necessario, o di cui conviene almeno separare l' azion particolare. Questo eccellente fisico ha rettificato le sue idee in una memoria che ha presentata alla società filomatica, nel tempo ch' egli si trovava a Parigi, della quale dobbiamo l' estratto a Fourcroy (1).

Da esso estratto si scorge, che Fabbroni non riguarda più l' acido come un agente indispensabile della fermentazione, e che ha ridotto le sue spiegazioni ad una maggiore semplicità. „ La ma„ teria zuccherosa è l' elemento necessario della „ fermentazione vinosa; essa vi si decompone, nè „ fermenta che col soccorso d' un altra sostanza „ capace di reagire sopra essa e di svolgerne un „ fluido elastico.

„ La materia che decompone il zucchero nell' „ effervescenza vinosa, e la sostanza vegeto-ani-

(1) Ann. de Chim. t. XXXI.

„ male; essa siede in ottricelli particolari, e sì
„ nell'uva, come nel grano. Pigliando l' uva, si
„ mescola questa materia glutinosa collo zucchero,
„ nella stessa guisa come se si versasse un acido
„ e un carbonato in un vaso: tosto che le due
„ materie sono in contatto, l' effervescenza o la
„ fermentazione vi comincia, appunto come ac-
„ cade in ogni altra operazione di chimica....
„ Quando queste materie si trovano liquide,
„ il carbonio della parte glutinosa si porta sull'
„ ossigeno del zucchero, si brucia, e si sviluppa
„ in gas; il zucchero, in parte disossidato, forma
„ un nuovo modo di combinazione coll' idrogeno
„ e coll' azoto „.

Thenard ha fatto delle osservazioni simili sul succo di ribes, sul succo di ciliegia, e sopra quello di molti altri frutti, talmente che si può riguardare come costante 1.° che i succhi espressi dai frutti che possono subire la fermentazione vinosa, contengono una sostanza zuccherosa ed una sostanza vegeto-animale; 2.° che queste sostanze sono isolate l'una dall' altra nel frutto che le contiene 3.° che tosto che sono unite e confuse per mezzo della spremitura, la loro azione reciproca comincia a dar origine ai fenomeni della fermentazione. Qui però si presentano differenti dubbi la materia vegeto-animale, che serve di fermento, è dessa una sostanza omogenea? Dev' essa essere nello stato di dissoluzione per esercitare la sua azione? Un altra sostanza, come sarebbe il tar-

taro, può essa favorir quest' azione? Risulta dalle sperienze di Fabbroni e di Thenard, che la materia vegeto-animale ch' è contenuta nei succhi fermentiscibili, è simile alla spuma che si separa dal vino e dalla birra in fermentazione, ma il primo ha fatto vedere che la parte glutinosa del fermento poteva pure eccitare la fermentazione, quantunque allora essa sia più tarda ed esiga una più alta temperatura. Io ho prodotto la fermentazione in un miscuglio di zucchero e di glutine, aggiugnendovi un poco di tartaro; di modo che il glutine può fare le funzioni della indicata spuma, ossia fermento, quantunque meno perfettamente. Tale differenza non mi sembra provenire che dall' aderenza maggiore delle parti la quale s' oppone alla sua azione sulle altre sostanze, ed impiegando un glutine la cui tenacità trovavasi diminuita da un cominciamento di putrefazione; ho veduto stabilirsi più facilmente la fermentazione. Si scorge nell' analisi e nella disposizione alla putrefazione, poca differenza tra il glutine ed il fermento; nondimeno Ilario Rouelle ha tratto un pò d'acido dal detto fermento al principio della sua distillazione; il che egli non ha ottenuto dal glutine (1). Tale differenza dev' essere attribuita ad una porzione d' umido che si sarà separata colla sostanza vegeto-animale; poichè egli non ha tratto

(1) Tableau de l'Anal. Chim.

acido, dal glutine coagulato dei succhi erbacei, e Fabbroni ha verificato che questi succhi potevano essere sostituiti all'indicato fermento.

La sostanza che promove la fermentazione è dunque una sostanza vegeto-animale, la cui composizione ha dell' analogia con quella delle sostanze animali, e può essa avere nelle sue proprietà alcune differenze che la rendano più o meno atta a produrre la fermentazione.

Seguin, che ha intrapresa una lunga serie di sperienze dirette principalmente verso la perfezione di differenti arti che hanno la fermentazion per iscopo, ha osservato che il fermento della birra che si metteva in digestione con l'acqua calda, formava una dissoluzione che, dopo ciò, aveva la proprietà di fermentare col zucchero, mentre il fermento dei frutti si coagula alla stessa temperatura. Il fermento della birra che ho fatto bollire coll' acqua per dieci minuti ha fermentato collo zucchero, ma molto più tardi che nel suo stato ordinario; avvenne lo stesso di quello ch' è stato tenuto in digestione coll' alcool: in fine quello ch' è stato fortemente disseccato, fermenta pure molto più lentamente, di modo che questa sostanza può provare anch' essa delle modificazioni che alterano le qualità del fermento.

Accade lo stesso della parte zuccherosa delle sostanze vegetabili, quantunque riguardata ven-

ga come zucchero. Il lievito di birra ed il zucchero debbono essere presi per tipi delle due sostanze che agiscono nella fermentazione, come un acido ed un alcali, di cui però esistono più specie nella teoria delle combinazioni saline. Proust stabilisce anche una differenza tra il zucchero che si può trarre dal mosto delle uve per mezzo della cristallizzazione ed il zucchero ordinario (1); tali differenze debbono produrne delle altre nel risultato della fermentazione. La sostanza zuccherosa del mosto di birra non rassomiglia se non dal lato delle proprietà generali a quelle del mosto del vino.

Se quando la fermentazione è divenuta viva, tra lo zucchero ed il fermento, si feltra il liquido, passa essa trasparente e tutta la fermentazione cessa o rimane sospesa. Essa ricomincia subito, tosto che vi si mescola di nuovo il fermento colla dissoluzione zuccherosa; nondimeno il liquido che si è feltrato s' intorbida un poco nel progresso: forma un picciolo deposito e vi si stabilisce lentamente una fermentazione poco attiva. Da ciò segue ch' è il fermento che non è in dissoluzione quello che esercita l' azione più viva. In fatti, quello che può entrare in dissoluzione limpida, dee subire, appunto per ciò, una forza di combinazion che si oppone al

(1) Journ. de Phys. t. LVI.

suo cangiamento di stato o che lo rende lento e successivo, in luogo del movimento rapido e tumultuoso che caratterizza la fermentazione vinosa. Si potrebbe credere che fosse l' azione del zucchero quella che producesse la dissoluzion del fermento di cui io parlo; ma Seguin si è assicurato che l' acqua messa sul fermento, produceva, disciogliendovi del zucchero, dopo di averla separata dal detto fermento, lo stesso effetto che quando si feltrava il miscuglio di zucchero e di fermento, dopo essere stati per qualche tempo insieme: di modo che l' acqua sola discioglie tanto fermento quanto ne discioglie allorchè essa tiene nello stesso tempo del zucchero in dissoluzione.

Parecchie sperienze di Fabbroni e di Bouillon sembrano provare che il tartaro è favorevole alla fermentazione; ma siccome non è un ingrediente necessario, così havvi apparenza che esso non agisca che sulla sostanza vegeto-animale. Si sa che gli acidi vegetabili possono disciogliere il glutine, ed il tartaro acidulo sembra avere particolarmente questa proprietà il glutine mescolato col zucchero e l' acqua, non mi ha dato che degl' indizj dubbiosi di fermentazione; ma aggiugnendo a questo miscuglio un quinto di tartaro del peso del glutine, il liquore è divenuto vinoso, quantunque la fermentazione sia stata molto più lenta, e che ad essa sia stata neces-

saria una temperatura più elevata che con il fermento della birra. Così quantunque vi sia d'uopo ancora di nuove sperienze per determinare fino a qual punto il tartaro possa esser utile, è probabile che serva col diminuire l'insolubilità del fermento. E' egli per mezzo del tartaro, o per mezzo d'un altro acido, oppure per mezzo della parte glutinosa che i racimoli dell'uva contribuiscono alla fermentazione?

Se ad una temperatura abbastanza elevata, il fermento e la sostanza zuccherosa sono stati confusi colla spremitura dei grani d'uva e in un colla compressione o triturazione degli altri frutti, si vede a stabilirsi quasi sull'istante, un movimento spontaneo in forza della loro azione reciproca, ed il gas acido carbonico che si svolge, agita il liquido. Perciò con ragione Fabbroni paragona questo fenomeno all'effervescenza; la causa e l'effetto ne sono i medesimi: la sostanza zuccherosa perde il suo sapor dolce, il liquore prende maggior leggerezza specifica e diventa vinoso; il movimento intestino e le bolle d'acido carbonico che s'attaccano alle parti solide, spingono queste alla superficie, sotto la forma di spuma; ivi si trova una gran parte di fermento, e se si lascia disperdere la spuma o se vien separata, la fermentazione può cessare prima che la parte zuccherosa abbia subito la fermentazione: un mezzo per rianimarla quando s'indebolisce,

si è quello di rinnovare il miscuglio o col movimento o collo scalpicciamento.

Quando la fermentazione ha perduto la sua vivacità, il liquore ch' era torbido si rischiara, le parti eterogenee si depongono; questo sedimento è formato in gran parte di fermento superfluo.

Nondimeno il vino divenuto chiaro continua a provare un cangiamento molto più lento, e che dura talvolta degli anni. Per tal mezzo le qualità sue si perfezionano fino ad un certo punto, ed esso diventa più spiritoso. Durante questa azion lenta, si depone ancora del fermento, che forma in gran parte la feccia, probabilmente perchè quello ch' era in stato liquido si è coagulato per l' azione del liquore divenuto più spiritoso. La feccia, che successivamente si depone è dovuta in gran parte alla sostanza vegeto-animale, come lo prova la sua analisi. Rouelle in fatti ha tratto da tal feccia molta ammoniaca, e Proust la paragona pure alle sostanze animali.

Abbiamo di sopra notato che quando si feltrava un miscuglio di zucchero e di lievito di birra, la fermentazione quantunque viva, veniva sospesa, ma che in appresso se ne stabiliva una lenta e poco attiva: sembra dunque che in questa fermentazione artificiale, come pure in quella del mosto dell' uva, tutta la parte della fermentazione a cui specialmente si dà questo nome, e

che precede la chiarificazione, sia dovuta all'azion del fermento che non è in dissoluzione, di modo che lo stato torbido altro non è che una condizione necessaria dei succhi fermentiscibili.

Lavoisier ha fatto sui prodotti della fermentazione del zucchero e del lievito di birra, delle sperienze in cui vi ha portato la sua solita precisione. Da esse risulta che 100 parti ponderali di zucchero non consumano che circa $1/72$ di fermento, non computando però l' acqua che gli è estranea; che si produce un pò più di 35 parti d' acido carbonico; che si trae colla distillazione del liquor vinoso quasi 58 parti d'alcool, e che rimane un pò più di due parti d' acido acetico che si è formato durante la fermentazione e quattro parti d' estratto. Questi prodotti debbono certamente variare secondo le differenze della sostanza zuccherosa; ma essi bastano per dare un' idea esatta della fermentazione.

Lavoisier aveva da prima pensato che la formazione dell' alcool fosse dovuta alla decomposizione dell' acqua, ma l' analisi ch' egli fece del zucchero, gli fece vedere che i 0,64 d' ossigeno ch' esso contiene, bastano per ispiegare la produzione dell' acido carbonico, e quella dell' acido acetico, che hanno luogo nella fermentazion vinosa. In fatti, perchè appunto si svolge del carbonio e dell' ossigeno, come osserva Chaptal

(1) rimanendo l'idrogeno nella primitiva quantità „ i caratteri di questo elemento debbono „ predominare, e la massa fermentiscibile dee „ giugnere al punto in cui essa non presenterà „ più che un fluido infiammabile „.

L' estratto che lascia la distillazione del vino dà, colla distillazione, un acido ch' è analogo all' acido acetico, e che, saturato di calce, lascia esalare dei vapori ammoniacali. L' acido acetico contiene anch' esso dell' azoto nella sua composizione; si trova adunque in tali prodotti, almeno in parte, l' azoto del fermento.

Il fermento sembra da principio agire sullo zucchero, in forza della disposizione che ha una parte del suo carbonio a combinarsi coll' ossigeno. Thenard ha osservato che il fermento, o lievito di birra assorbiva facilmente l' ossigeno col quale veniva tenuto in contatto; accade la stessa cosa al glutine, il cui colore si altera e si oscura prontamente.

Quando la fermentazione vinosa è terminata o s' avvicina al suo termine, rimane ancora del fermento in dissoluzione; ma allora esso esercita un' azione differente, produce un' altra modificazione, che or ora esaminerò, fa passare il vino all' agro, specialmente con una certa elevazione

(1) Elem. de Chim. t. 1.

di temperatura; lo stesso fermento che si era depositato contribuisce a tale effetto.

Quest' azione ulteriore del fermento spiega le cure che debbonsi prendere per chiarificare i vini che si vogliono conservare, poichè con tal mezzo si separa il fermento la cui azione prolungata diverrebbe nocevole. Havvi apparenza che l' utilità dello zolforare i vini consista a coagulare quella parte solubile del fermento.

Le osservazioni precedenti fanno vedere che le cognizioni che si sono acquistate sulla fermentazione, permettono di sottomettere l' arte di fare il vino a dei principj tanto esatti quanto quelli di qualunque altra arte; esse spargono forse qualche luce sugli eccellenti precetti che Chaptal ha dati in tal proposito (1).

In un dato mosto, è necessaria una certa proporzione di fermento e di materia zuccherosa; ordinariamente è l' ultima quella che si trova in troppo picciola proporzione, ma si può aumentarla coll' addizione del zucchero o di qualche altra sostanza zuccherosa. Si può separare una parte del fermento, ma questo manca probabilmente nei vini che restano dolci o scipiti; la spuma non è dunque un recremento superfluo, essa contiene un ingrediente necessario che può

(1) De l'art de faire les vins. Ann. de Chim. t. XXXVI.

esser utile in alcune circostanze di aumentare, anzi che di diminuire. Quanto più si favorisce il contatto di questo ingrediente colla sostanza zuccherosa, tanto più si rende attiva la fermentazione. Bisogna separare questo sedimento con diligenza, allorchè il vino è giunto al grado che si desidera; ma non bisogna far questa separazione prima di tal epoca. L' azione ch' esso eserciterebbe dopo un tal termine sarebbe nocevole. S' ignora ancora in che consistono gli effetti del tartaro, ed anche nella fermentazione se ne produca, nella guisa stessa che si forma dell' acido acetico. In quanto all' acido malicò che si trova in una certa quantità in alcuni vini, è egli un prodotto della fermentazione, oppure esisteva già nel succo dell' uva? Si possono diminuire le proporzioni dell' acqua, facendo evaporare il mosto.

Ho supposto finora che i liquidi vinosi non dovessero i cangiamenti che provano se non alla sostanza zuccherosa che contengono; ma, o sia che questa sostanza possa avere una differenza abbastanza grande di composizione, o sía ch' essa si divida in due parti, di cui una ha delle proprietà analoghe a quelle dell' amido, e l' altra ha quelle dello zucchero, si osservano, nella maggior parte dei vini, delle proprietà che suppongono l' esistenza di queste due sostanze o che si spiegano per mezzo di essa.

Quando il vino è giunto ad un certo grado

della fermentazion lenta, passa spesso all' agro, e si cangia in acido acetico: l' elevazione della temperatura ed il contatto dell' aria il cui ossigeno viene assorbito, favoriscono il cangiamento. Nondimeno alcuni vini zuccherosi o generosi, non subiscono quest' alterazione, secondo l' osservazion di Chaptal; alcuni altri al contrario la provano facilissimamente. Tale differenza sembra provare che alcuni vini sono dovuti ad un mosto che non conteneva che una sostanza zuccherosa, mentre quello che ha formato gli altri vini, aveva ancora una sostanza molto più disposta all' acetificazione.

Quando la fermentazione acetosa si stabilisce, il liquore vinoso s' intorbida, e si chiarifica alla fine, mercè un deposito che si forma e ch' è dovuto, in gran parte, ad una nuova separazion del fermento. Sembra adunque che il fermento, ch' è rimasto in dissoluzione, produca la fermentazione vinosa finattantochè si trova della sostanza zuccherosa; che quando questa è all' incirca esaurita, esso eserciti un' azion più debole, e che esiga ordinariamente una più alta temperatura, sopra una sostanza ch' è analoga all' amido, e che allora esso produca dell' acido acetico.

L' ossigeno che viene assorbito durante la fermentazione acetica, secondo l' osservazione di Rosier, può servire a decomporre la combinazione vinosa, combinandosi coll' idrogeno, op-

pure ad entrare immediatamente nella composizione dell' acido acetico; ma giudicando dall' alterazione che prova il vino lasciato in contatto con l' aria, l' ossigeno sembra produrre molto più il primo effetto che il secondo. Tuttavia la produzione dell' acido acetico non è sempre dovuta a queste due cause; essa ha luogo durante la fermentazion vinosa del zucchero e del fermento, anche senza la comunicazione coll' aria. E' però vero che allora l' acido acetico può essere dovuto alla porzione d' amido che contiene sempre il fermento. Quest' è un obbietto che rimane da dilucidare.

Parmentier, Deyeux e Vauquelin, hanno esaminato l' acqua degli amidonieri, che contiene i risultati della fermentazione della farina abbandonata a se stessa e all' azion dell' acqua; eglino ne hanno tratto una picciola quantità d' alcool ed una quantità bastantemente grande d' acido acetico, e Vauquelin vi ha trovato un pò d' ammoniaca e di fosfato di calce (1).

Egli è naturale di attribuire la picciola quantità d' alcool a quel pò di sostanza zuccherosa che le farine contengono; in quanto all' ammoniaca ed al fosfato di calce, sono essi indubitatamente dei prodotti della putrefazione d' una porzione del glutine.

(1) Ann. de Chim. t. XXXVIII.

Vauquelin osserva che non si trae nella fabbricazione dell' amido, tutto quello ch' esisteva avanti l' operazione, e che bisogna che una porzione sia stata distrutta dall' acetificazione: il glutine e la sostanza che produce l'alcool, debbono tanto colla putrefazione, quanto colla fermentazione vinosa, non contribuire che per una picciola porzione alla quantità d' acido acetico che si forma.

Ho esposto, ad una temperatura un pò elevata, e con una certa quantità d' acqua, un miscuglio di glutine e d' amido, l' uno e l' altro lavati con cura: si è formato prontamente dell' acido acetico, senza indizio di liquor spiritoso; ma ben presto l' acido è stato in parte saturato dall' ammoniaca, di modo che il glutine non ha tardato a passare alla putrefazione.

L' osservazioni precedenti mi sembrano provare che l' acetificazione è principalmente dovuta all' azion del glutine (o d' una sostanza consimile) sull' amido o sopra una sostanza analoga, quantunque possa formarsene anche un pò per mezzo della fermentazione vinosa, o per mezzo dell' azione dell' ossigeno sul vino.

La fermentazione panaria ha molto rapporto coll' acetosa; essa si stabilisce tra il glutine e l'amido che si trovano abbastanza vicini per poter agire uno sopra l' altro. Io mi sono assicurato che si svolgeva molto acido carbonico. Il

lievito di birra accelera questa fermentazione, perchè esso ha meno coerenza del glutine: il lievito comune produce lo stesso effetto, perchè il cominciamento della fermentazione che ha provato ha pure diminuito la coerenza delle sue parti, e l'ha disposto ad esercitare la sua azione: perciò esso può servire di fermento alle sostanze zuccherose. L'acidità che ha acquistato può favorire quest' effetto, dando un pò meno d'insolubilità al glutine. Siccome l'azione reciproca è più debole in questa fermentazione, così essa ha bisogno d'un grado di calore più elevato della vinosa. Quand' essa ha fatto dei progressi, non si può più separare il glutine dall' amido, ed essa si confonde in appresso colla fermentazione acetosa. Così delle sementi cereali possono provare differenti cangiamenti, secondo lo stato del glutine e dell'amido ch' esse contengono; se queste due sostanze restano isolate, l'umidità fa passare il glutine alla putrefazione, e la semenza perde la proprietà di germogliare. Se queste sono confuse, allora la fermentazione panaria o l'acetosa è quella che si stabilisce fra esse, specialmente quando si facilita la loro azione per mezzo di quella d'un glutine più attenuato; ma perchè l'amido possa subire la fermentazione vinosa bisogna ch' abbia abbandonato una parte del suo carbonio, e che abbia acquistato in tal modo le proprietà d'una

sostanza zuccherosa; da ciò viene che la preparazion della birra comincia dalla germinazione. Nei succhi dei frutti dolci, la sostanza zuccherosa si trova prodotta; possono essi passare immediatamente alla fermentazione vinosa.

I chimici sono divisi d' opinione sull' esistenza dell' alcool nel vino; alcuni lo riguardano come del tutto formato, e degli altri non considerano il vino che come una sostanza disposta a produrlo coll' azion del calore.

Disciogliendo il residuo della distillazione col liquor ch' è passato nel recipiente, non si ottiene che un liquido ben differente dal vino ch' è stato sottomesso all'operazione, e se l'alcool fosse del tutto formato, potrebbe anche inalzarsi ad un calore inferiore a quello dell' ebollizione dell' acqua, poichè il grado della sua propria ebollizione è di 66 gradi del termometro di Reaumur. Esso non strascinerebbe con se ch' una quantità d' acqua corrispondente all' incirca alla tensione di questa. L'accelerazione del termine dell' ebollizione che ho supposto (245, 246), non può essere che un picciolo effetto: si otterrebbe tosto dell' alcool graduando il calore, come si può ottenerne dal vino a cui siasi mescolato dell' alcool o dell' acquavite.

Mi sembra adunque che l'alcool non abbia ancora un' esistenza isolata nel vino, quantunque ve ne possa esistere qualche poco nei vini ge-

nerosi e vecchi; ma bisogna riguardare questo liquore, tranne il tartaro e gli altri acidi, come un composto uniforme nel quale l'idrogeno è, secondo Chaptal, dominante per le sue proprietà. Il calore sollecita la separazione di questo principio elastico, ma la sua elasticità venendo contrappesata dall'affinità che lo ritiene in combinazione, si fa una divisione degli elementi in ragione di queste due forze, e passa colla distillazione un liquido nel quale le proprietà dell' idrogeno sono divenute molto più dominanti, mentre che gli altri principj più fissi rimangono e formano l' estratto. Una seconda distillazione del liquore spiritoso ne separa l' acqua che non è ritenuta dall' alcool che per una debole affinità.

Anche quando l'estratto proviene da un liquore formato per mezzo del zucchero e del lievito di birra, ritiene dell'acido acetico, come ho fatto osservare dissopra, e dà esso colla distillazione un prodotto acido; ma se si aggiunge della calce a quest' acido, ch' è della specie dell' acido acetico, si sviluppano dei vapori ammoniacali, l' acido acetico contiene anch' esso dell' azoto nella sua composizione, come ha fatto vedere Proust(1): laonde risulta che il carbone che rimane in questa operazione dee pure contenerne; poichè col carbone delle sostanze che hanno dell' azoto,

(1) Journ. de Phys. t. LVI.

può formare dell' acido prussico, e Proust ha osservato che il residuo della distillazione dell' acetato di potassa ne conteneva.

L' alcool subisce, per l' azione di alcuni acidi, un cangiamento che produce delle proprietà nuove, e passa allo stato d' etere.

Siccome l' acido muriatico non è atto a produrre dell' etere, se non quando è in alcune combinazioni in cui si supponeva ossigenato, così si era creduto che l' ossigeno dovesse entrare nella composizione dell' etere e che l' alcool dovesse riceverne da un acido per prendere lo stato di etere: confermava quest' opinione la supposizion che l' acido acetico, ch' è atto a produrre un etere, possa differire dall' acido acetoso per un eccesso d' ossigeno.

Dobbiamo a Fourcroy e a Vauquelin delle osservazioni interessanti sull' azion che l' acido solforico esercita tanto sulle sostanze vegetabili ed animali, quanto sull' alcool (1) non meno che sulla produzione dell' etere.

Hanno eglino osservato, che quest' acido separava una sostanza carbonosa; che nello stesso tempo la sua concentrazione diminuiva, e che per conseguenza si produceva dell' acqua: da tale azione fanno eglino derivare il cangiamento dell' alcool in etere. L'ossigeno e l' idrogeno dell' al-

(1) Ann. de Chim. t. XXIII.

cool sono costretti a formare dell' acqua ed una parte del suo carbone viene separata; di modo che l' alcool differisce dall' etere, secondo loro, in quanto che contiene più carbonio, meno idrogeno ed ossigeno, e che l' olio dolce che succede alla sua produzione sta all' incirca all' etere come l' alcool sta a quest' ultimo: eglino fanno vedere che la produzione dell' etere precede la formazione dell' acido solforoso, e che per conseguenza l' acido solforico non può contribuire dando dell' ossigeno.

Mi sien permesse alcune osservazioni su questa teoria luminosa.

1.° Non è carbone quello che vien separato dall' azion dell' acido solforico, ma bensì una sostanza resinosa o bituminosa la quale, ben lavata, dà colla distillazione un acido ed un olio.

2.° La produzione d' un acido non mi sembra essere un effetto costante; io certo non ne ho rinvenuto facendo agire l' acido solforico sul zucchero. Se quest' acido è concentrato, si forma dell' acido solforoso, e s' è abbastanza diluto, non si scorge che la separazione della sostanza nera, senza alcun odor d' acido acetico.

Accade qui adunque ciò che si osserva in generale nell' azion d' un liquido, sopra una sostanza la cui composizione sia mobile; l' acido solforico tende a combinarsi con tutto ciò che può prendere lo stato liquido; esso determina

così la formazione dell' acqua, e da un altro lato si produce una sostanza solida, con delle proporzioni nelle quali domina l' elemento, che ha la maggior disposizione alla solidità: quest' è un fenomeno simile a quello della separazione del solfato insolubile e del solfato solubile di mercurio, per mezzo dell' acqua (387).

Se in tale separazione si trova un eccesso d'ossigeno nella parte solubile, può esso allora formare un acido solubile; ma la sua formazione non è già un effetto necessario dell' azione dell' acido solforico, poichè il zucchero trattato con quest' acido, non ha lasciato sentire l' odore che avrebbe manifestato l' acido acetico, per poco che se ne fosse prodotto.

Se noi applichiamo queste considerazioni alla trasformazione dell' alcool in etere, noi vediamo che vi si fa una separazione d' una sostanza resinosa, e una produzione d' acqua; ma qui si trova un gran eccesso d' ossigeno: cosa dee dunque accadere? esso dee tendere a separarsi per mezzo della sua elasticità, ch' è accresciuta dal calore, e formare una combinazione diversa da quella della sostanza che diventa solida, vale a dire una combinazione nella quale l' idrogeno domina: quest' è l' etere. Da ciò segue che l'etere dee contenere una proporzione molto maggiore d' idrogeno che l' alcool; e molto meno d' ossi-

geno; nondimeno i miei confratelli vi ammettono una maggiore proporzione d' ossigeno.

Se si fa passare dell' alcool per un tubo incandescente, si svolge del gas idrogeno carburato, d' una gran leggerezza specifica; ma distilla un liquido acido, nel quale si trova, per conseguenza, un eccesso d' ossigeno. Se si sottomette l' etere alla stessa operazione, si svolge ancora dell' idrogeno carburato, che ha maggior peso specifico del precedente, ma che ha le stesse quantità di carbonio e d' idrogeno, sotto uno stesso peso, secondo l' osservazione dei chimici olandesi (1). Questo gas non contiene punto di acido carbonico, e non si forma liquido acido, come si è formato nella distruzione dell' alcool.

Quando si decompone l' alcool per mezzo dell' cido muriatico ossigenato, si ha, per residuo, una sostanza che ha qualche rassomiglianza con quella che si ottiene per tal mezzo dallo stesso zucchero (2); ma l' etere sembra ridursi totalmente in acqua, e non lascia ch' un poco d' olio denso (3).

Se si trovasse una porzion più considerabile d' ossigeno nell' etere, essa dovrebbe nuocere, alla maggiore sua infiammabilità, ed anche dovreb-

(1) Journ. de Phys. an II.
(2) Mém. de l'Acad. 1785.
(3) Ibid. t, II.

be nuocere alla sua leggerezza specifica per la forte azione che esercita.

Quantunque le ultime sperienze non sieno state fatte con quella cura che esigerebbe una comparazione esatta dell' alcool e dell' etere, esse concorrono nondimeno, con ciò che la teoria richiede, a provare che l' etere contiene una più picciola proporzione d' ossigeno che l' alcool

La formazion dell' olio dolce è accompagnata dalla produzione dell' acido solforoso: il che fa vedere ch' esso contiene una proporzione minore d' idrogeno ed una maggiore d' ossigeno che l' etere.

Fourcroy e Vauquelin pretendono che si formi dell' acido acetico insieme con l' etere. Pelletier e Proust (1) non se ne sono però accorti. Si può dunque riguardare questo risultato come dubbioso; sarebbe però interessante di rischiararlo, poichè la formazione dell' acido acetico proverebbe ch' entra dell' azoto nell' alcool: ciò deve applicarsi all' acido che si forma, allorchè si fa passare l' alcool per un tubo incandescente.

Nella formazione dell' etere nitrico, i chimici sanno che si produce dell' acido acetico, ma si trova nell' acido nitrico l' origine dell' azoto che deve entrare nella sua composizione. In questa operazione si produce un gas particolare, che

(1) Journ. de Phys. an II.

Pelletier aveva osservato, e che i chimici olandesi hanno analizzato; questo gas è infiammabile, è solubile nell' acqua, e si combina cogli alcali. Esso è dovuto all' etere e al gas nitroso, che conservano un' esistenza particolare, ma che formano contuttociò una combinazione le cui proprietà sono comuni, finattantochè un' affinità superiore possa romperla: quest' è un nuovo esempio d' un gas infiammabile che contiene una proporzione considerabile d' ossigeno. Si dev' evitare lo svolgimento di questo gas nella produzione dell' etere nitrico poichè sottragge dell' etere.

Le cause della produzione dell' etere fanno vedere perchè alcuni acidi non possono produrne; Pelletier non ha potuto ottenere dell' etere dall'acido fosforico e dall' acido arsenico, perchè tali acidi hanno troppo poca azione sull' acqua.

L' acido acetico dev' essere nello stato in cui è noto sotto il nome di aceto radicale, perchè in questo solo stato è costantemente privo di acqua. L' acido muriatico dev' essere combinato con un metallo ossidatissimo, perchè allora, essendo privato d' acqua e concentratissimo, ha una forte azione su questo liquido, come lo ha fatto vedere Adet pel muriato di stagno fumante (393).

Nella distillazione delle sostanze vegetabili, si fanno delle altre separazioni, e si formano

delle altre combinazioni, determinate dalla composizione delle sostanze che subiscono questa operazione per mezzo della temperatura e delle altre circostanze che possono modificare l'azion chimica. Un olio volatile ad un calor moderato si cangia in un olio più volatile e in una resina; il primo, sottomesso ad un' alta temperatura, si riduce in gas idrogeno carburato, ed in acido carbonico: una gran parte del carbone resta fissa. La resina sottomessa alla stessa sperienza, dà gli stessi prodotti, ma in proporzion differente; il carbone ch' essa lascia è molto più abbondante.

I prodotti e le loro proprietà differiscono ancora secondo la composizione delle sostanze grasse; gli oli fissi sembrano contenere più ossigeno e meno carbonio: con una maggior porporzione d'ossigeno, esse passano allo stato di sego e di cera, e danno maggior copia d'acido nella loro decomposizione.

Le sostanze che contengono molto ossigeno, danno, nella loro decomposizione, dell' idrogeno ossi-carburato. I prodotti gasosi variano, come ha osservato Lavoisier, secondo l'azione più pronta o più lenta del calore, perchè nel primo caso, l'acqua può essere decomposta, e nel secondo essa può passare nella distillazione, avanti di provare questa decomposizione.

L' azoto che si trova in molte sostanze vege-

tabili, entra in combinazione più intima coll' idrogeno e forma dell' ammoniaca; talvolta anche dell' acido prussico. Il carbone ritiene una parte dell' azoto; le terre ed i sali non decomponibili restano confusi con esso.

Tutti questi cangiamenti sono dovuti, 1.° all' affinità che tende a riunire i differenti elementi che si trovano in azione, ad isolarli in forza della loro solidità, oppure in forza della loro elasticità, determinata dalle proporzioni nelle quali la loro azione reciproca è la più energica, e determinata non meno dalla temperatura; 2.° all'azion reciproca dei composti, che tende a dare ad essi uno stato comune di liquidità, o a separarne le parti che differiscono per la loro disposizione allo stato solido od allo stato elastico.

Se le applicazioni della chimica alla composizione delle sostanze vegetabili, alla loro produzione ed alla loro azione reciproca, presentano ancora molti punti indeterminati; se la teoria dee limitarsi a fondare su molti di questi punti, delle congetture che non potrebbero consolidarsi che per una serie di ricerche, o se anche n' esistesse un certo numero sopra i quali non si potesse ottenere che degli indizj, quanto più grandi non saranno le difficoltà che si presentano, allorchè si voglia riconoscere le proprietà delle sostanze animali, nei loro rapporti

cogli elementi che le compongono e coi cangiamenti successivi ch' esse provano!

Un maggior numero d' elementi entrano nelle combinazioni che formano le sostanze animali; l' azoto, che le sostanze vegetabili non contengono sempre, o ch' esse non hanno che in picciola quantità, è una parte essenziale delle sostanze animali. Il solfo ed il fosforo sembrano trovarsi in tutte: esse contengono tutte delle proporzioni considerabili d' idrogeno; per ciò, a meno che esse non abbiano acquistato una consistenza che possa mantenerle nel loro stato, sono mobilissime e soggettissime a provare delle variazioni, tanto più ch' esse non ricevono, nella loro composizione, che poco ossigeno, il quale, per la forza della sua azione, potrebbe dare maggiore stabilità alla composizione.

La difficoltà di queste applicazioni s' accresce ancor più, quando si riflette sui fenomeni dell' animal vivente. La respirazione che mantiene il corpo animale ad una temperatura elevata, e la circolazione che rinova continuamente il contatto delle sostanze differenti e d' una composizione variabile, in vasi egualmente differenti, la cui azione è continuamente modificata dalle proprietà vitali, producono dei cangiamenti continui e delle nuove combinazioni.

Quando si considerano tali difficoltà, non si può che rimaner sorpresi della precipitanza col-

la quale alcuni si sono affrettati di dare delle spiegazioni chimiche di tutti i fenomeni dell' animal vivente.

Da un altro lato, dei fisiologi celebri pretendono che i fenonemi del corpo vivente sieno intieramente isolati dalle leggi fisiche, e dovuti in totalità ad una forza vitale, della quale si servono vagamente per tutte le loro spiegazioni; lo stesso sangue e gli altri liquidi sono dotati, secondo loro, di questa forza che presiede a tutti i cangiamenti che provano: si direbbe che le sostanze animate non hanno più nè peso, nè tendenza alla combinazione, e che gl' agenti chimici i più potenti perdono ogni energia sopra una sostanza ch' è dominata da questa forza.

Conviene certamente distinguere tutto ciò che dipende dall' azion vitale di cui se ne scorgono gli effetti distinti, come son quelli che dipendono dalla sensibilità, dalla contrattilità animale e dalla contrattilità organica.

L' osservazione di tali effetti, la conoscenza degli organi che li producono, le loro distribuzioni, i loro rapporti tra essi e le loro affezioni particolari, le modificazioni stesse che possono risultarne nell' azion reciproca dei liquidi e dei solidi, sono l' oggetto d' un ordine di ricerche, che non bisogna confondere con quelle che hanno per iscopo gli altri fenonemi fisici, ma non bisogna però concludere che non faccia

più d' uopo di fare entrare, nelle considerazioni fisiologiche, le cause fisiche che esercitano la loro azione sulle sostanze brutte od inorganiche. La luce non agisce essa sopra l'occhio, conformemente alle sue proprietà? Le vibrazioni dell' aria non portano esse sull' orecchio, delle impressioni che seguono le loro variazioni? L'acido nitrico e la potassa non disciolgono essi una sostanza viva come se essa fosse priva di vita? Il fosfato di calce delle ossa, l' acido solforico ed i fosfati d' orina non sono essi delle combinazioni i cui elementi sono sottomessi all' affinità indipendentemente dalla vitalità?

Mi sembra adunque che le combinazioni che si succedono nell' animale vivente, sieno egualmente un effetto dell' affinità, il quale varia in forza delle circostanze, come negli altri fenomeni chimici, ma tali circostanze sono moltiplicatissime; l' azion organica può ancora farle variare per mezzo della contrazione e del movimento, sottomessi alla simpatia organica ed alle affezioni vitali.

Le disposizioni chimiche che possono trovarsi nelle sostanze animali, dipendono dagli elementi che le compongono, dalle loro proporzioni, dal loro stato di combinazione, e particolarmente dalla loto mollezza e dalla loro solidità; così, a circostanze eguali nel resto, una maggior proporzione d' azoto dee renderle più putrescibili.

Si vede dunque che per rimontare alla sorgente delle proprietà chimiche delle differenti sostanze animali, bisogna cominciare dal farne un' analisi esatta, e determinare le proporzioni dei loro elementi. Fourcroy è quasi il solo che siasi occupato di questo soggetto con qualche ordine; ma quest' è un lavoro che non può esser condotto ad una sufficiente precisione se non con delle ricerche lunghe e moltiplicate, e la chimica non ha acquistato se non a' giorni nostri, i preliminari necessarj.

La vitalità non appartiene che alle sostanze che hanno una certa proporzione d' azoto e d' idrogeno. Si direbbe che un' azion moderata di questi elementi è necessaria perchè si possa stabilire un altro ordine di proprietà, e che queste proprietà si modificano secondo le qualità chimiche della combinazione; così la sensibilità è squisita con una mollezza che s' alleghi al grado necessario di solidità, perchè l' azion vitale, che esige un commercio tra le parti integranti d'una sostanza, possa comunicarsi, tale è la polpa nervosa: tosto che la solidità aumenta ad un certo grado, la sensibilità diminuisce ed anche disparisce. Se le parti solide riprendono della mollezza, accade spesso ch' esse acquistano una nuova sensibilità.

Egli è specialmente negli animali microscopici, che si veggono i progressi della vita. Le primor-

diali sostanze che non offrono che le apparenze della vegetazione, e che la conservano ancora in una parte del loro accrescimento si cangiano in animali: in cotal modo la materia verde che Priestley aveva presa per un vegetabile ordinario, è composta in gran parte di animaletti che possono in appresso moltiplicarsi in differenti maniere, come ha osservato Inghenouse (1), e i quali danno del gas ossigeno mercè la loro esposizione alla luce.

I *fuchi*, i *bissi*, le *tremelle* ed un numero indefinito di altre sostanze che dotate sono delle proprietà dei polipi (2), presentano dei fenomeni comuni allo stato vegetabile ed allo stato animale, e passano dall' uno all' altro.

Alcune di queste sostanze possono provenire dalla decomposizione delle sostanze animali, le quali, se non in picciola quantità relativamente all' acqua, non si putrefanno in questo caso, ma se esse provano un cominciamento di putrefazione, i suoi prodotti dispariscono per la continuazione del metodo, e specialmente disparisce l' odore che n' è un indizio, e poscia si svolge del gas ossigeno.

(1) Nouv. expér. et observ. t. I.

(2) Recher. chim. et microscop. sur les Conserves, les Bisses, Tremelles, etc. par Girod Chantrans.

Quest' effetto notabile, osservato da Priestley (1) non ha luogo che col soccorso della luce: all' ombra non si ottengono che i prodotti della putrefazione.

La produzione di quelle sostanze che hanno un' organizzazione vegeto-animale, sembra aver sempre bisogno del concorso della luce: essa è sempre accompagnata da uno svolgimento di gas ossigeno; essa esige dunque una decomposizione dell' acqua in cui l' idrogeno perciò entra nella loro composizione.

L' azoto vi entra pure, poichè esse si putrefanno facilmente, e Girod Chantrans ha tratto da tali sostanze dell' ammoniaca coll' analisi. Sembra che le sostanze animali possano somministrare loro quest' azoto, il che fa che sieno specialmente atte alla loro pronta produzione: possono esse nondimeno, secondo l' osservazione di Priestley, prodursi o crescere senza il concorso delle sostanze animali, ed allora sembra che s' impossessino dell' azoto ch' è disciolto nell' acqua; da ciò viene che, secondo l' osservazione di Spallanzani (2), gli animali microscopici muoiono tosto, allorchè l' acqua nella quale vivono non è in contatto con una certa quantità d' aria. Alcune so-

(1) Exper. et obser. sur differentes branches de la physique, t. III.

(2) Œuvres, t. II.

stanze vegeto-animali possono ricevere un accrescimento abbastanza considerabile nell' acqua pura, per mezzo di alcuni frammenti che vi si collocano, affine di verificarne la composizione, come ha fatto vedere Girod Chantrans, allora queste sostanze conterrebbero esse quella gran proporzione di terra calcarea ch' egli vi ha trovata? Resta da esaminare se queste produzioni verdi possono fare a meno della decomposizione dell' acido carbonico, allorchè non sono dovute ad una sostanza animale. Egli è verisimile che ritengano un pò d' ossigeno nella loro composizione, poichè se ne ottiene dell' olio per mezzo della distillazione.

Si debbono già a Cabanis molte considerazioni importanti sul passaggio della sostanza brutta in sostanza animata; egli spargerà nuova luce sopra tale soggetto dacchè ha annunciato che continuava ad occuparsene (1).

Alcuni pesci sembrano crescere con un metodo simile; Rondelet ne ha veduto di quelli che hanno acquistato un peso considerabile vivendo nell' acqua pura. Havvi apparenza che la decomposizione dell' acqua si faccia abbondantemente in tutti gli animali, poichè si caricano d' un grasso abbondante, vivendo d' alimenti che contengono

(1) Rapports du Phys. et du moral de l'homme, tom II.

poco idrogeno, ed in generale tutte le sostanze animali hanno una gran proporzione d' idrogeno.

L' azoto che s' accumula negli animali che respirano vien loro trasmesso in parte dalla stessa respirazione. Priestley aveva già osservato che si faceva un assorbimento bastantemente considerabile di questo gas, ma si potevano trovare alcune cause d' incertezza nel metodo che aveva impiegato. Davy che porta una grande esattezza nelle sue sperienze, tolse già il dubbio che rimaneva. Egli ha osservato che nella respirazione ordinaria, la quantità di gas azoto che viene assorbita, è all' incirca il sesto di quella del gas ossigeno, e che questo non è impiegato che in parte a formare l' acido carbonico, di maniera che un' altra parte serve alla composizion dell' acqua, o entra in qualch' altra combinazione (1).

L' azion chimica delle sostanze che dotate sono di vita, essendo più viva di quella delle sostanze che sono in vegetazione, dee risultarne delle combinazioni molto più difficili da formarsi. La calce ed il fosforo sono forse nel numero di queste produzioni, poichè le sperienze di Vauquelin, che sarebbe così importante di ripetere e di variare, indicano, negli escrementi d' una gallina, una quantità di calce e di acido fosforico, molto maggiore di quella ch' esisteva negli

(1) Trans. phylos. 1799.

alimenti di cui è stata nutrita (1). Sarebbe a desiderare che Girod Chantrans avesse pure esaminato se le piante animali producevano del fosforo o dell' acido fosforico.

Le sostanze animali abbandonate a se stesse, entrano in putrefazione. I cangiamenti che esse subiscono per ciò, il termine in cui s'arresta la loro decomposizione secondo le circostanze, le combinazioni che si formano, sono ancora, come osserva Proust, ben lungi dall' essere conosciute.

Se la putrefazione si stabilisce con poca acqua, si sviluppa molto gas infiammabile ch' è carburato od ossi-carburato, e ch' è mescolato con una certa quantità d'acido carbonico. Se si lava il gas, se ne separa dell'acido carbonico, e perde molto del suo puzzo. Allorchè si vuole opporsi al suo svolgimento in una boccia chiusa, la putrefazione tosto s' arresta, e non riprende i suoi progressi se non quando il gas, che produceva una compressione, può fuggire. Se havvi molt' acqua colla sostanza animale, non si svolge che poco gas, ma il liquido diventa fetidissimo. In fine se la proporzione d' acqua è considerabilissima, e se il vaso viene esposto al sole, non segue putrefazione alcuna, ma bensì produzione di sostanza animata e svolgimento di gas ossigeno. Quando la sostanza che si putrefà è in contatto

(1) Biblioth. Britan. tom. XXI.

con gran quantità d' aria, ha luogo una produzione d'acido carbonico, ma non di gas infiammabile, ed il volume del fluido elastico diminuisce in vece di aumentare: la sostanza che subisce allora la putrefazione, perde la sua consistenza, diventa viscosa e semi-liquida, di modo che havvi indubitatamente produzion d'acqua; nello stesso tempo si forma dell' ammoniaca, ed al principio un acido i cui indizj dispariscono coll' aumento dell' ammoniaca. Dopo alcuni rinovamenti successivi dell' aria, il fetor più non si sente.

La causa dell' influenza mortifera delle emanazioni putredinose non è ancora bene dilucidata. Priestley e Cavendisch hanno provato che un' aria poteva esser resa infetta, senza che l' eudiometro lasciasse scorgere le sue qualità degenerate. Sembra, combinando il troppo picciolo numero d' osservazioni che si hanno in tal proposito, che la produzione che dà l' odor putredinoso, non abbia che poca disposizion gasosa, e che non se ne disciolga che una parte poco calcolabile, nei gas che sono in contatto con essa, o che si svolgono durante la putrefazione. Crawford ha osservato ch' essa non prendeva lo stato di gas per mezzo della distillazione (1). Si possono attribuire ad un po' d' idrogeno sol-

(1) Trans. Philos. 1790.

furato i precipitati ch' egli ha ottenuti da alcune dissoluzioni metalliche per mezzo della sanie icorosa. Questa combinazione dev' avere necessariamente dell' azoto, poichè le sostanze che non hanno azoto non si putrefanno, e poichè probabilmente sono esse tanto più putrescibili, quanto più ne contengono in maggior quantità. Checchè ne sia di questa sostanza, la chimica ha potuto distruggerne gli effetti degeneranti anche senza conoscerla; quest' è un servigio che Guyton ci ha reso, la cui importanza diverrà tanto maggiore quanto più verrà riconosciuta (1).

Gli acidi possono esser atti a togliere l' infezione o perchè distruggono la combinazione putrida, come probabilmente lo fa l' acido muriatico ossigenato, e forse l' acido nitrico e l' acido solforoso, o perchè si combinano semplicemente colla sostanza putrida. Così sembra agire l' acido muriatico; ma non converrebbe però concludere che questa sostanza fosse un alcali, poichè gli alcali stessi hanno parimente la proprietà di combinarsi con essa, e di diminuirne almeno gli effetti: gli antisettici prevengono essi effetti, producendo, colle sostanze animali, una combinazione che resiste da vantaggio alle cause di decomposizione.

Si è attribuita all' azion vitale la potenza distintiva di opporsi per se stessa ad ogni putrefa-

(1) Traité des moyens de désinfecter l' air.

zione; ma il fermento di natura animale non entra in putrefazione nella fermentazione vinosa e neppur nell' acetosa. Molte sostanze antisettiche impediscono ch' essa nasca, combinandosi seco loro: il glutine della farina non si putrefà, che con un certo grado d' umidità, e la putrefazione fa dei progressi in alcune sostanze che non sono ancora private dell' influenza vitale. Mi sembra adunque che si possa cercare le cause chimiche che s' oppongono alla putrefazione durante la vita, e che queste sia agevole il rinvenirle nella successione delle combinazioni che si operano, e nell' evacuazione continua dell' urea che contiene molto azoto, secondo la bella osservazione di Fourcroy (1), sia che l' azoto entri nella composizione dell' urea, come egli crede, sia ch' essa vi si trovi già nello stato d' ammoniaca, come lo annuncia Proust; le altre sostanze escrementizie debbono pure contribuire a quest' effetto: in fine l' azione vitale dee concorrere anch' essa, per mezzo dei movimenti e delle contrazioni ch' essa produce, a rispingere gli oggetti che affettano gli organi in modi differenti.

Quelle fra le sostanze animali che contengono meno azoto, non subiscono che un cominciamento di putrefazione e si cangiano in formaggio; a questa circostanza mi sembrano dovute

(1) Syst. des Conn. Chim. tom. X.

le proprietà della sostanza caseosa del latte. Ilario Rouelle ha osservato che il glutine subiva pure un tale cangiamento: lasciando esposto all' aria il bianco d' uovo coagulato dal calore, l'ho veduto passare lentamente allo stato di formaggio. Vauquelin ha osservato che nella formazione del formaggio, si produceva dell' acido acetico e dell' ammoniaca: questa produzione sembra aver luogo in ogni putrefazione.

Per mezzo d' una temperatura elevata, gli elementi delle sostanze animali si separano, formando delle combinazioni che determinate vengono dalla volatilità e dalla fissezza loro; l' azoto e l' idrogeno producono dell' ammoniaca e dell' acido prussico: una gran parte dell' idrogeno entra nella composizione dell' idrogeno carburato e degli oli; si forma così dell' acido carbonico, tanto per mezzo della decomposizione dell' acqua, quanto per mezzo dell' ossigeno ch' entrava nella composizione della sostanza animale. A quest' ultimo si dee probabilmente la formazione d' un acido analogo all' acido acetico, che si trova nei prodotti della distillazione; infine il residuo fisso carbonoso contiene dei fosfati e differenti terre ed ossidi.

Si scorgono pure, in quest' operazione, degli indizj del solfo: il carbone ritiene dell' azoto e del solfo, per mezzo dei quali può formare dell' acido prussico e dell' idrogeno sulfurato.

CONCLUSIONE

DELLA SECONDA PARTE

L' affinità reciproca di tutte le sostanze e le disposizioni che loro appartengono e che dipendono dal rapporto che si trova tra il calorico e le parti che le compongono, formano quella potenza che produce tutti i cangiamenti di combinazione che si succedono nella natura ed i fenomeni che ne derivano: da ciò nascono tutte le forze che si equilibrano, che si confondono o che si oppongono, che si neutralizzano o che si sviluppano colla loro energia primitiva.

Nella prima parte di questo saggio, ho comparato gli effetti di queste cause generali, per riconoscer le leggi ch' esse seguono: ho analizzato quegli effetti ognuno dei quali ha una disposizione comune a sostanze differenti. Ho concluso da tali considerazioni che ogni azion reciproca dei corpi che tende a cangiarne lo stato di combinazione, è sottomessa alle stesse leggi, e che tutti i fenomeni che ne risultano non sono

un prodotto della sola affinità delle sostanze, ma che dipendono ancora dalle disposizioni che li distinguono e dai cangiamenti ch' esse disposizioni subiscono in forza delle circostanze in cui si trovano.

Nella seconda parte, ho esaminato le disposizioni particolari delle sostanze, ed ho cercato di riconoscere negli effetti della loro azione l' influenza di dette disposizioni, e le modificazioni che possono introdurre nell' esercizio dell' affinità che loro è propria, o che possono esse medesime ricevere.

Le qualità individuali hanno dei rapporti in forza delle tendenze alla combinazione che n' è il principio: col mezzo di tali rapporti si debbono classificare le sostanze, e comparare le proprietà chimiche che le distinguono. Appoggiandomi su queste considerazioni, ho comparato successivamente le sostanze la cui azione energica produce gli effetti i più distinti, contribuisce maggiormente ai fenomeni, e diviene l' istrumento di cui il chimico si serve.

Se le proprietà chimiche di differenti sostanze sono dovute alla loro affinità ed alle loro disposizioni particolari, quelle delle combinazioni che formano, dipendono dalla saturazione rispettiva, dai cangiamenti di costituzione che sono dovuti all' azion reciproca, e dal grado di forza che mantiene la combinazione: in tal modo

le proprietà delle sostanze semplici sono, non solamente la causa delle combinazioni, ma quella ancora delle loro proprie affezioni. Ho procurato di seguirle nelle trasmutazioni che provano, e nella revivificazione ossia nel ritorno ai loro primi caratteri, il quale è dovuto a delle condizioni opposte.

Dopo aver riconosciuto le proprietà delle sostanze che esercitano un' azion chimica, si può procedere all' esame dei fenonemi che ne sono una conseguenza, ma che dipendono spesso da un' azione complicatissima di cui è d' uopo cercar di distinguere tutti gli elementi.

In quest' esame, non si giugne talvolta che a dei risultati che possono ricevere una doppia spiegazione; ed anche le cause dei fenonemi possono trovarsi troppo complesse, da non poterle distinguere coi dati finora conosciuti, e le combinazioni d' altronde possono essere troppo mobili per giugnere ad indicare le parti che le compongono, o almeno lo stato in cui si trovano.

Quando l' osservazione non può pervenire a dei risultati determinati, rimane ancora in poter della chimica, di riconoscere e di riunire le circostanze che possono determinare una produzione ed un fenomeno: può essa perciò estendersi sui metodi i più oscuri delle arti e sui fenomeni più complicati; di modo che le applicazioni della

chimica non hanno altri limiti che quelli dell' azione reciproca dei corpi.

Nelle ricerche che hanno per oggetto le proprietà generali, ed in quelle non meno che si occupano delle proprieta particolari e dell' applicazion della chimica, sia che analizzata venga una sostanza od un fenonemo, non si dee decidere che sopra delle sperienze esatte, e di cui tutte le circostanze sieno state esaminate con diligenza, di modo che tale esattezza nell' arte di sperimentare dev' essere la primaria cura dei chimici; ma sarebbe certamente un error grave quello di volersi attenere a risultati tratti da sperienze isolate, senza la guida d' una teoria illuminata: questa teoria non è ella già il frutto delle sperienze dirette a discoprire la determinazione più o meno precisa delle proprietà generali? Ciascun principio ch' essa stabilisce non dev' essere ch' una conseguenza di sperienze fatte sopra una proprietà comune, e senza il soccorso di tali principj, non si ottiene che dei fatti osservati incompletamente, incoerenti tra essi, ed inutilmente accumulati.

Ho cercato di ben conoscere tutte le forze che concorrono all' azion chimica, ed in appresso le principali proprietà delle sostanze che esercitano tali forze; ho esaminato le cause, ed ho cercato di conoscere s' erano proporzionali ai loro effeti, e quindi se erano con essi equilibrate,

ma, io ripeto, nel dar fine a questo saggio, io stesso sono persuaso, che tanto nella discussione dei principj, quanto nelle applicazioni numerose che si sono presentate, mi sia sovente accaduto di appoggiarmi sopra dei fatti la cui esattezza non sembra ancora per certo abbastanza verificata, d'avere attribuito ad una causa, degli effetti che ne sono indipendenti, e di aver dato troppo valore a delle viste che non sono ancora che congetturali; tuttavia io avrò soddisfatto al mio oggetto, se mi riesce di chiamare l'attenzione dei chimici sopra dei principj che sono stati ammessi con troppa fiducia e sopra delle proprietà che mi sembra importante di stabilire con maggior cura, affinchè la scienza possa con più forza progredire nel suo rapido cammino: io sarò il più vigilante di tutti nell'indagar scrupolosamente le cause di errore che m'avessero potuto ingannare.

IL FINE

pag.	lin.	Errori	Correzioni
10	15	esso	essa
14	17	e l' i-	è l' i-
	26	birà	biva
17	8	loro	loro passa
	23	ma non	ma
20	4	luce ;	luce ,
26	17	nitroso	nitrato
31	3	dell' azione	dall' azione
	25	Quando	Quanto
32	17	Delle	Dalle
36	14	a	la
	19	ella	esso
38	6	produrre	produrne
	10	altra	altro
39	3	carbonio.	carbonico.
40	4	obbligato	obbligata
59	6	riducono	deducono
67	5	combinazione	composizione
	19	per	a
74	9	della	delle
	11	aria	una
77	19	quella	quelle
82	23	distinguere	distruggere
85	11	dell' azion	dall' azion
88	4	che dee farla poi disparire	che ne dee far disparire
90	19	esse	essi
	28	del	dal
91	26	colore è	colore
96	6	prevenuto	pervenuto
97	2	un' affinità	perchè un' affinità
98	18	sia	sta
103	12	dell' aria	all' aria
109	2	camolcio	camoscio
111	5	solforoso	fosforoso
118	4	carbonati	carboniati
	26	gli	egli

pag.	lin.	Errori	Correzioni
119	2	carboroso	carbonioso
	29	elasticità	elettricità
130	11	del	dal
138	14	l'acido fosforico	l'acido solforico, l'acido fosforico
	22	dovuto	dovuta
142	22	può	può ad esso
144	9	da	dà
148	19	elasticità	elettrìcità
149	penult.	solforo	fosforo
163	7	gasoso azoto	gasoso d' azoto
	21	sollecitato	sollecitata
	23	che	se
	24	inalzato	inalzato come gli altri
171	2	non	non si
190	penult.	di per-ossigenate	d' iper-ossigenate
192	20	sullo	nello
194	14	denotare	detonare
197	19	in	un
199	17	alla	alla prima
209	16	essa	esso
211	21	Benchè	Perchè
215	5	muriatico	muriatico ossigenato
240	22	chrbone	carbone
	23	liquido	liquido acido
246	12	ritenuto	ritenuta
	16	si	ci
	19	ad	od
254	25	dalle	delle
257	24	non ne	non
	25	acidi	acidi,
259	21	da	dà
266	18	oglj	aghi
271	25	l' acido	acido
272	16	l'idrogenosolfurat	la
273	19	combinazione	comunicazione

pag.	lin.	Errori	Correzioni
274	24	bisogna	bisogno
275	23	(137)	(37)
277	20	della	dalla
279	3	Differisca	Differisce
	13	prende	prenda
282	20	nè	ne
284	11	esso	essa
287	7	nome	come
	11	dalle combinazioni di quelle proprietà	dalle proprietà di quelle combinazioni
	18	dà	di
292	9	quella	quello
295	26	ammoniaca	ammoniaco
297	12	solforato	solfurato
298	14	del	col
	26	prodotta da	che produce
304	13	solfurato	solfuro
	14	solfurato	solfuro
	20	Non.	Non
	21	solfurato	solfuro
305	9	solforato	solfurato
306	9	ie	le
310	3	dell' allume	nell' allume
	17	ha	ho
315	24	finisce e	e finisce
318	25	lo	la
322	18	disposto	disposta
330	7	calce silice	silice,
	19	negli	pegli
	23	sua forza	forza
333	8	che	che per
338	17	trova	trovano
	9	è delle	e delle
344	8	compararla	compararli
	23	fa questa	fa
347	20	ed	od
359	13	d' alcool	ad alcool

pag.	lin.	Errori	Correzioni
353	24	le	la
356	29	prima	quale
357	14	preso	presi
359	22	amalgamo liquido	amalgama liquida
364	2	uno	una
365	8	della	dalla
	17	e	è
369	17	un'	in
381	24	dal	del
383	20	che	che quando
387	22	sottomesso	sottomessa
399	18	ossido	acido
406	3	ritiene	e ritiene
413	6	di	della
419	24	di per-ossigenati	d' iper-ossigenati
421	7	in	in una
423	17	di muriato	del muriato
	ultima	ci	vi
431	23	essa	esso
	ultima	dell'	dell' ossido coll'
432	2	ammoniaca	ammoniaca. Oltracciò, l' ossido d' oro può togliere una porzione d'ammoniaca,
436	24	ossigeno	ossigenato
439	21	solvi	salvi
443	25	ad	ed
446	7	delle lega	della lega
	20	impiegata	impiegato
	26	da	dà
449	19	raggi	saggi
450	14	Fillet	Tillet
456	5	un	nel
	14	alto	atto
460	13	solubili	insolubili
463	7	cogli idro-solfuri	coll' idro solfuro
464	10	da	dà
465	18	dell' acqua	dall' acqua

pag.	lin.	Errori	Correzioni
466	28	ho	ha
468	8	intensiti	intensità
	14	cristallina	cristallizza
	19	la	alla
469	18	e	a
470	8	composto	composti
471	10	giallo	giallastro
	12	poichè	poichè come
	24	queste ultime	quest' ultima
474	30	dell' acetato	dall' acetato
	31	aiutato	aiutata
479	20	del	dal
480	29	dicendo	dicendo che
	31	caustico	caustica
482	13	a	e
483	4	o	e
485	17	battendole	battendolo
488	ult.	dell' azione	dell' azione dell' acqua
489	27	dissoluzioni, o	dissoluzioni, e
499	12	della	dalla
501	27	del suo	dell'
504	10	esercitavano	esercitassero
509	26	debbano	debbono
510	24	e che	che
512	6	mi	che mi
513	24	dall'	all'
523	30	attennava	attenuava
527	28	e	è
528	26	dubbi	dubbj:
531	17	essa	esso
532	24	proprietà	proprietà:
538	12	anche	anche se
550	18	dall' acido	coll' acido
559	6	Chantrans,	Chantrans:

NOTA DELLO STAMPATORE

Due giuste accuse mi verran fatte; la prima di aver ritardato quasi due mesi la pubbilcazione della presente opera; la seconda d' aver lasciato correre in essa degli errori de' quali i meno facili da comprendersi sono inseriti già nella suddetta Errata-corrige *ed in quella del tomo primo. Rispetto al ritardo, una malattia sopravvenuta al più abile dè miei lavoranti, a cui non mi fu possibile di trovar da sostituire, n' è stato l' unico motivo. Rispetto agli errori, il motivo n' è stato la distanza del traduttore da questa città, il che mi ha impedito di far rivedere al medesimo tutti i fogli composti innanzi di cometterli al torchio. Se tutto ciò non potrà servire d' intera giustificazione, servirà almeno per discolparmi in parte presso le persone indulgenti.*